

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-306120

(43)Date of publication of application : 17.11.1998

(51)Int.Cl.

C08F 12/08  
 C08F 10/02  
 C08F 20/04  
 C08F 20/10  
 C08F 20/42  
 C08F 22/30  
 C08F299/00  
 G03F 7/039

(21)Application number : 10-053361

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.03.1998

(72)Inventor : NISHI TSUNEHIRO  
 HATAKEYAMA JUN  
 NAGURA SHIGEHIRO  
 ISHIHARA TOSHINOBU

(30)Priority

Priority number : 09 50639 Priority date : 05.03.1997 Priority country : JP

## (54) POLYMER COMPOUND, CHEMICALLY AMPLIFIED POSITIVE RESIST MATERIAL AND METHOD FOR FORMING PATTERN

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a polymer compound useful for a chemically amplified positive resist material excellent in sensitivity, resolution, plasma etching resistance, etc., by substituting a part or the whole of the H atoms of the OH groups and/or COOH groups of a compound having OH groups and/or COOH groups in the molecule by specified group(s) so as to provide a specified molecular weight.

**SOLUTION:** An example of the objective compound is polyhydroxystyrene. A part or the whole of the H atoms of the OH groups and/or COOH groups thereof are substituted by group(s) of the formula to provide the compound with a weight-average molecular weight of 1,000 to 500,000. In the formula, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each H, a 1-6C linear, branched or cyclic alkyl; R<sub>3</sub> is a 1-18C (n+1)-valent hydrocarbon group; R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> and R<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub>, or R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> respectively may form a ring, wherein R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each a divalent or trivalent 1-6C hydrocarbon group, and R<sub>3</sub> is an (n+2)-valent or (n+3)-valent 1-18C hydrocarbon group; R<sub>4</sub> is a 1-18C hydrocarbon group, or alkoxy; and n is 1 to 6.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-306120

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 F 12/08  
10/02  
20/04  
20/10  
20/42

識別記号

F I

C 0 8 F 12/08  
10/02  
20/04  
20/10  
20/42

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 50 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-53361

(22) 出願日

平成10年(1998)3月5日

(31) 優先権主張番号 特願平9-50639

(32) 優先日 平9(1997)3月5日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 西 恒寛

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内

(72) 発明者 崎山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内

(74) 代理人 弁理士 奥山 尚男 (外2名)

最終頁に続く

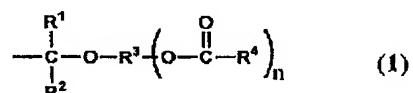
(54) 【発明の名称】 高分子化合物、化学增幅ポジ型レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 ベース樹脂としてレジスト材料に配合した場合、高感度及び高解像度、露光余裕度、プロセス適応性を有し、プラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性にも優れた化学レジスト材料を与える高分子化合物及び該高分子化合物をベース樹脂として使用した化学增幅ポジ型レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 分子内に少なくとも1個以上の水酸基及び/又はカルボキシル基を有しその水酸基及び/又はカルボキシル基の水素原子の一部又は全部が一般式(1)で示される基により置換されている重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物をベース樹脂として用い、これに酸発生剤、溶解制御剤、塩基性化合物、 $\equiv C-COOH$ で示される基を有する芳香族化合物を配合した化学增幅ポジ型レジスト材料。

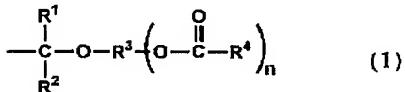
【化1】



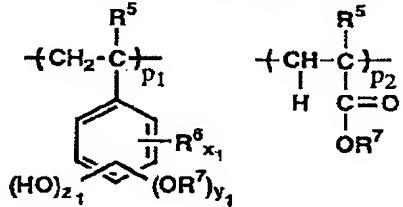
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に少なくとも1個の水酸基及び／又はカルボキシル基を有し、その水酸基の水素原子及び／又はカルボキシル基の水素原子の一部又は全部が下記一般式(1)で示される基により置換されていることを特徴とする重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物。

## 【化1】



(上式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、水素原子、又は炭素数1~6\*

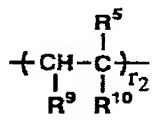
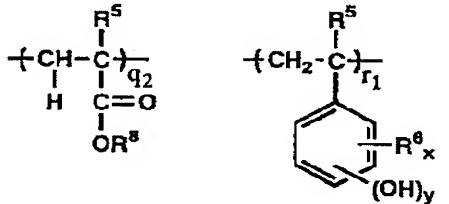
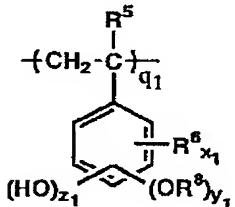


10

\*の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基を示す。 $\text{R}^3$ は、炭素数1~18のヘテロ原子を有してもよい $n+1$ 価の炭化水素基を示す。 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^2$ と $\text{R}^3$ 、又は $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ と $\text{R}^3$ とは環を形成してもよく、環を形成する場合、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、2価又は3価の炭素数1~6の炭化水素基、 $\text{R}^3$ は、 $n+2$ 価又は $n+3$ 価の炭素数1~18のヘテロ原子を有してもよい炭化水素基を示す。 $\text{R}^4$ は、炭素数1~18のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基又はアルコキシ基を示す。 $n$ は、1~6の整数である。)

【請求項2】 下記一般式(2)で示される繰り返し単位を有する請求項1に記載の高分子化合物。

## 【化2】



(2)

〔上式中、 $\text{R}^5$ は、水素原子又はメチル基を示す。 $\text{R}^6$ は、炭素数1~8の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を示す。 $\text{R}^7$ は、上記一般式(1)で表される基を示す。 $\text{R}^8$ は、酸不安定基を示す。 $\text{R}^9$ は、水素原子又はシアノ基を示す。 $\text{R}^{10}$ は、水素原子、シアノ基、又は $\text{COOY}$ (Yは、水素原子、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基を示す。)を示す。 $\text{R}^9$ と $\text{R}^{10}$ は、互いに結合して $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ となっていても良い。 $x$ は、0又は正の整数、 $y$ は、正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数である。 $x_1$ 、 $z_1$ は、0又は正の整数、 $y_1$ は、正の整数であり、 $x_1+y_1$

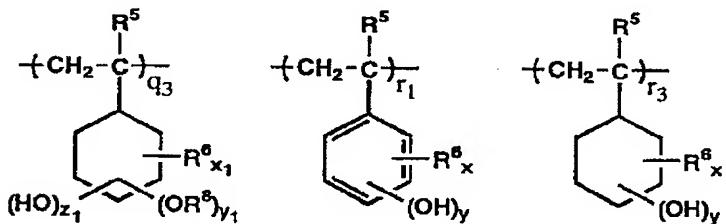
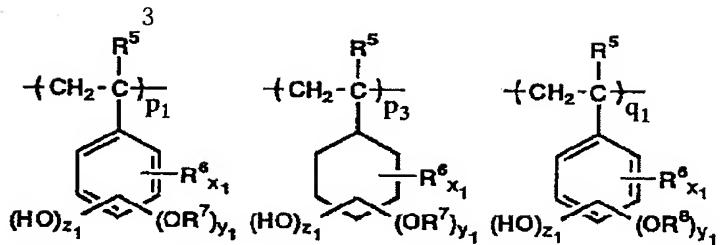
30

$+z_1 \leq 5$ を満足する数である。 $p_1$ 、 $p_2$ 、 $q_1$ 、 $q_2$ 、 $r_1$ 、 $r_2$ は、モル比率を表し、 $p_1+p_2+q_1+q_2+r_1+r_2=1$ を満足し、いずれも0を含む。 $p_1$ と $p_2$ は同時に0となることはなく、また、 $r_1$ と $r_2$ は同時に0となることはなく、 $0 \leq p_1 \leq 0.8$ 、 $0 \leq p_2 \leq 0.8$ 、 $0 \leq q_1 \leq 0.4$ 、 $0 \leq q_2 \leq 0.4$ 、 $0 < p_1+p_2+q_1+q_2 \leq 0.8$ を満足する数である。]

【請求項3】 下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する請求項1に記載の高分子化合物。

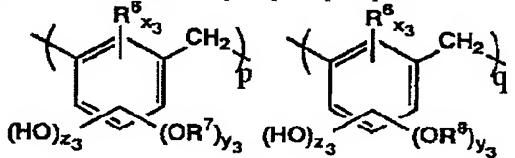
## 【化3】

(3)

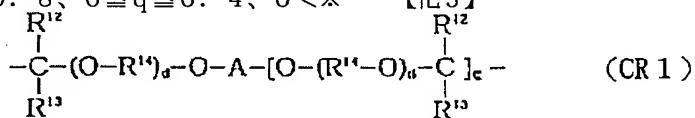


(3)

(上式中、R<sup>5</sup>は、水素原子又はメチル基を示す。R<sup>6</sup>は、炭素数1～8の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を示す。R<sup>7</sup>は、上記一般式(1)で表される基を示す。R<sup>8</sup>は、酸不安定基を示す。xは、0又は正の整数、yは、正の整数であり、x+y≤5を満足する数である。x<sub>1</sub>、z<sub>1</sub>は、0又は正の整数、y<sub>1</sub>は、正の整数であり、x<sub>1</sub>+y<sub>1</sub>+z<sub>1</sub>≤5を満足する数である。p<sub>1</sub>、p<sub>3</sub>、q<sub>1</sub>、q<sub>3</sub>、r<sub>1</sub>、r<sub>3</sub>は、モル比率を表し、p<sub>1</sub>+p<sub>3</sub>+q<sub>1</sub>+q<sub>3</sub>+r<sub>1</sub>+\*



(上式中、R<sup>6</sup>は、炭素数1～8の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を示す。R<sup>7</sup>は、上記一般式(1)で表される基を示す。R<sup>8</sup>は、酸不安定基を示す。x<sub>2</sub>は、0又は正の整数、y<sub>2</sub>は、正の整数であり、x<sub>2</sub>+y<sub>2</sub>≤4を満足する数である。x<sub>3</sub>、z<sub>3</sub>は、0又は正の整数、y<sub>3</sub>は、正の整数であり、x<sub>3</sub>+y<sub>3</sub>+z<sub>3</sub>≤4を満足する数である。p、q、rは、モル比率を表し、p+q+r=1を満足する。p、rは、どちらも0を含まないが、qは、0を含む。0<p≤0.8、0≤q≤0.4、0<\*



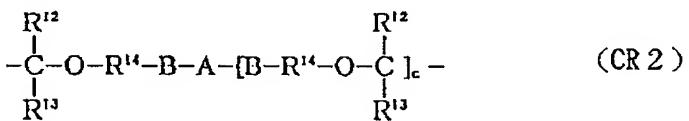
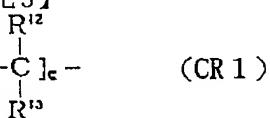
\* p+q≤0.8を満足する数である。)

【請求項4】 下記一般式(4)で示される繰り返し単位を有する請求項1に記載の高分子化合物。

【化4】

(4)

【化5】

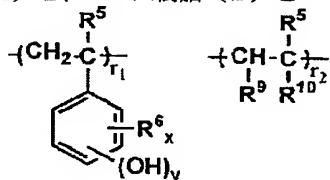


(CR2)

(式中、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R<sup>12</sup>と

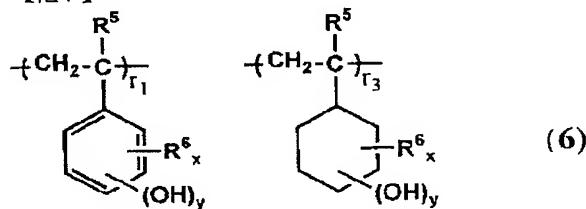
$R^{13}$  とは環を形成してもよく、環を形成する場合には  $R^{12}$  、  $R^{13}$  は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。  $R^{14}$  は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。cは1～7の整数であり、dは0又は1～10の整数である。Aは、c+1価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは $-CO-O-$ 、 $-NHCO-O-$ 又は $-NHCONH-$ を示す。)

【請求項6】 有機溶剤(A)と、ベース樹脂(B)と\*



[上式中、 $R^5$  は、水素原子又はメチル基を示す。 $R^6$  は、炭素数1～8の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を示す。 $R^9$  は、水素原子又はシアノ基を示す。 $R^{10}$  は、水素原子、シアノ基、又は $COOY$  ( $Y$ は、水素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基を示す。) を示す。 $R^9$  と $R^{10}$  は、互いに結合して $-CO-O-CO-$ となっていても良い。 $x$ は、0又は正の整数、 $y$ は、正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数である。 $r_1$ 、 $r_2$ は、モル比率を表し、 $r_1+r_2=1$ を満足する。 $r_1$ 、 $r_2$ は、どちらも0を含むが、 $r_1$ と $r_2$ が同時に0となることはない。]

【化7】



(上式中、 $R^5$  は、水素原子又はメチル基を示す。 $R^6$  は、炭素数1～8の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を示す。 $x$ は、0又は正の整数、 $y$ は、正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数である。 $r_1$ と $r_3$ は、モル比率を表し、 $r_1+r_3=1$ を満足する数である。 $r_1$ と $r_3$ は、どちらも0を含まない。)

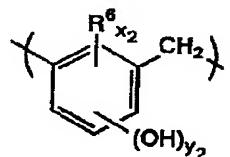
【化8】

6  
\* して請求項1～5のいずれかに記載の高分子化合物と、酸発生剤(C)とを含有してなることを特徴とする化学增幅ポジ型レジスト材料。

【請求項7】 更に、ベース樹脂(B)とは別のベース樹脂(D)として、下記一般式(5)及び/又は(6)及び/又は(7)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の水酸基の水素原子及び/又はカルボキシル基の水素原子が、酸不安定基により全体として平均0モル%～80モル%の割合で部分置換され、重量平均分子量が、3,000～300,000である高分子化合物を配合したことを特徴とする請求項6に記載の化学增幅ポジ型レジスト材料。

【化6】

(5)



(7)

(上式中、 $R^6$  は、炭素数1～8の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を示す。 $x_2$ は、0又は正の整数、 $y_2$ は、正の整数であり、 $x_2+y_2 \leq 4$ を満足する数である。)

【請求項8】 更に、溶解抑制剤(E)を配合したことを特徴とする請求項6又は請求項7に記載の化学增幅ポジ型レジスト材料。

【請求項9】 更に、添加剤として塩基性化合物(F)を配合したことを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の化学增幅ポジ型レジスト材料。

【請求項10】 更に、添加剤として分子内に $\equiv C-COOH$ で示される基を有する芳香族化合物(G)を配合したことを特徴とする請求項6～9のいずれかに記載の化学增幅ポジ型レジスト材料。

【請求項11】 更に、紫外線吸収剤(H)を配合したことを特徴とする請求項6～10のいずれかに記載の化学增幅ポジ型レジスト材料。

【請求項12】 更に、アセチレンアルコール誘導体(I)を配合したことを特徴とする請求項6～11のいずれかに記載の化学增幅ポジ型レジスト材料。

【請求項13】 (i) 請求項6～12のいずれかに記載の化学增幅ポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、(ii) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(iii) 必要に応じて加熱処理した後、

現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分子内に少なくとも1個の水酸基及び／又はカルボキシル基を有する高分子化合物がその水酸基及び／又はカルボキシル基の水素原子の一部又は全部を上記一般式(1)で示される基により置換されていることを特徴とし、ベース樹脂としてレジスト材料に配合すると、露光前後のアルカリ溶解コントラストが大幅に高く、高感度で高解像性を有し、特に超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適な化学增幅ポジ型レジスト材料を与える高分子化合物及びこの高分子化合物を含有する化学增幅ポジ型レジスト材料及びパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。遠紫外線リソグラフィーは、0.5μm以下の加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能になる。

【0003】近年開発された酸を触媒とした化学增幅ポジ型レジスト材料(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報記載)は、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用し、感度、解像性、ドライエッキング耐性が高く、優れた特徴を有した遠紫外線リソグラフィーに特に有望なレジスト材料として期待されている。

【0004】このような化学增幅ポジ型レジスト材料としては、ベース樹脂、酸発生剤からなる二成分系、ベース樹脂、酸発生剤、酸不安定基を有する溶解阻止剤からなる三成分系が知られている。例えば、特開昭62-115440号公報にはポリ-p-tert-ブトキシスチレンと酸発生剤からなるレジスト材料が提案され、この提案と類似したものとして特開平3-223858号公報に分子内にtert-ブトキシ基を有する樹脂と酸発生剤からなる二成分系レジスト材料、更には特開平4-211258号公報にはメチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基含有ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤からなる二成分系のレジスト材料が提案されている。更に、特開平6-100488号公報にはポリ[3,4-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン]、ポリ[3,4-ビス(tert-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン]、ポリ[3,5-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン]等のポリジヒドロキシスチレン誘導体と酸発生剤からなるレジスト材料が提案されている。

【0005】しかしながら、これらレジスト材料のベー

10

ス樹脂は、酸不安定基を側鎖に有するものであり、酸不安定基がtert-ブチル基、tert-ブトキシカルボニル基のように強酸で分解されるものであると、空気中の塩基性化合物と反応して失活する結果、酸不安定基の分解が起りにくくなり、そのレジスト材料のパターン形状がT-トップ形状になり易い。一方、エトキシエチル基等のアルコキシアルキル基は弱酸で分解されるため、空気中の塩基性化合物の影響は少ないが、アルカリに対する溶解阻止効果を得るために嵩高い基や高置換率体を使用すると耐熱性が下がったり、感度及び解像度が満足できるものでないなど、いずれも問題を有しており、未だ実用化に至っていないのが現状であり、このためこれら問題の改善が望まれる。

【0006】

20

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みられたもので、ベース樹脂としてレジスト材料に配合した場合、従来のレジスト材料を上回る高感度及び高解像度、露光余裕度、プロセス適応性を有し、プラズマエッキング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性にも優れた化学レジスト材料を与える高分子化合物及び該高分子化合物をベース樹脂として使用した化学增幅ポジ型レジスト材料及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0007】

30

【課題を解決するための手段】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、後述する方法によって得られる分子内に少なくとも1個の水酸基及び／又はカルボキシル基を有しその水酸基及び／又はカルボキシル基の水素原子の一部又は全部が上記一般式(1)で示される基により置換されている重量平均分子量1,000～500,000の新規高分子化合物、これをベース樹脂として用い、これに酸発生剤等を添加した化学增幅ポジ型レジスト材料、特に酸発生剤に加え、溶解制御剤を配合した化学增幅ポジ型レジスト材料、これに塩基性化合物を更に配合した化学增幅ポジ型レジスト材料が、レジスト膜の溶解コントラストを高め、特に露光後の溶解速度を増大させること、更に、分子内に≡C-COOHで示される基を有する芳香族化合物を配合した化学增幅ポジ型レジスト材料がレジストのP.E.D安定性を向上させ、塗化膜基板上のエッジラフネスを改善させ、高解像度、露光余裕度、プロセス適応性に優れ、実用性の高い、精密な微細加工に有利であり、超LSI用レジスト材料及びパターン形成方法として非常に有効であることを知見した。

【0008】即ち、本発明は下記の高分子化合物を提供する。

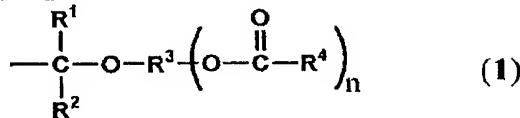
〔I〕分子内に少なくとも1個の水酸基及び／又はカルボキシル基を有しその水酸基の水素原子及び／又はカルボキシル基の水素原子の一部又は全部が下記一般式(1)で示される基により置換されていることを特徴と

50

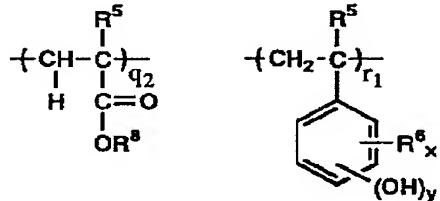
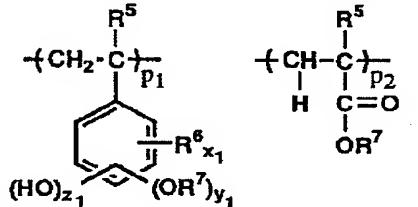
9

する重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物。

【化9】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、水素原子、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基を示す。R<sup>3</sup>は、炭素数1~18のヘテロ原子を有してもよいn+1価の炭化水素基を示す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>\*</sup>

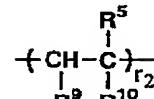
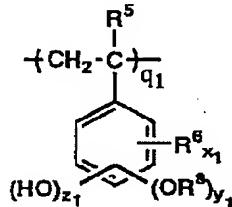


(上式中、R<sup>5</sup>は、水素原子又はメチル基を示す。R<sup>6</sup>は、炭素数1~8の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を示す。R<sup>7</sup>は、上記一般式(1)で表される基を示す。R<sup>8</sup>は、酸不安定基を示す。R<sup>9</sup>は、水素原子又はシアノ基を示す。R<sup>10</sup>は、水素原子、シアノ基、又はCOOY(Yは、水素原子、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基を示す。)を示す。R<sup>9</sup>とR<sup>10</sup>は、互いに結合して-CO-O-CO-となっていても良い。xは、0又は正の整数、yは、正の整数であり、x+y≤5を満足する数である。x<sub>1</sub>、z<sub>1</sub>は、0又は正の整数、y<sub>1</sub>は、正の整数であり、x<sub>1</sub>+y<sub>1</sub>+

\*<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、又はR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>とは環を形成していてもよく、環を形成する場合、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、2価又は3価の炭素数1~6の炭化水素基、R<sup>3</sup>は、n+2価又はn+3価の炭素数1~18のヘテロ原子を有してもよい炭化水素基を示す。R<sup>4</sup>は、炭素数1~18のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基又はアルコキシ基を示す。nは、1~6の整数である。)

【0009】 [II] 下記一般式(2)で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物。

【化10】



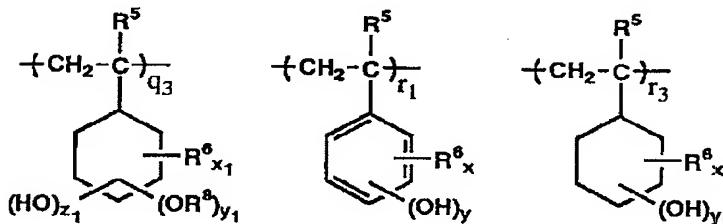
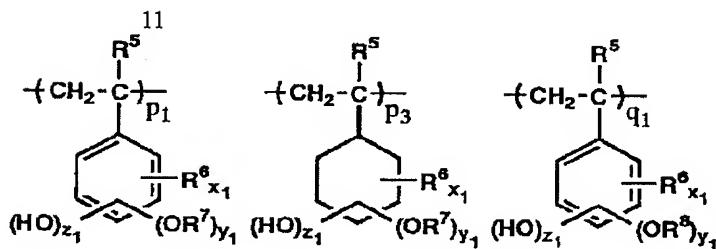
(2)

$z_1 \leq 5$ を満足する数である。 $p_1, p_2, q_1, q_2, r_1, r_2$ は、モル比率を表し、 $p_1 + p_2 + q_1 + q_2 + r_1 + r_2 = 1$ を満足し、いずれも0又は正数である。 $p_1$ と $p_2$ は同時に0となることはなく、また、 $r_1$ と $r_2$ は同時に0となることはなく、 $0 \leq p_1 \leq 0.8, 0 \leq p_2 \leq 0.8, 0 \leq q_1 \leq 0.4, 0 \leq q_2 \leq 0.4, 0 < p_1 + p_2 + q_1 + q_2 \leq 0.8$ を満足する数である。]

【0010】 [III] 下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物。

【化11】

(7)



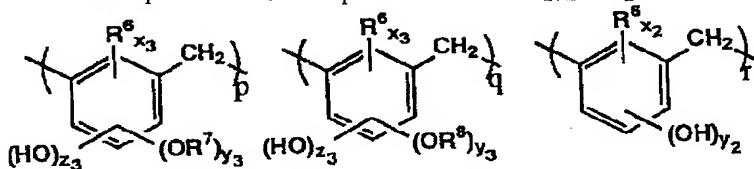
(3)

(上式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、x、y、x<sub>1</sub>、y<sub>1</sub>、z<sub>1</sub>は、上記と同様の意味を示す。p<sub>1</sub>、p<sub>3</sub>、q<sub>1</sub>、q<sub>3</sub>、r<sub>1</sub>、r<sub>3</sub>は、モル比率を表し、p<sub>1</sub>+p<sub>3</sub>+q<sub>1</sub>+q<sub>3</sub>+r<sub>1</sub>+r<sub>3</sub>=1を満足する。p<sub>1</sub>、r<sub>1</sub>は、正数、p<sub>3</sub>、q<sub>1</sub>、q<sub>3</sub>、r<sub>3</sub>は、0又は正数であり、p<sub>3</sub>、q<sub>3</sub>、r<sub>3</sub>は、同時に0となることはなく、0<p<sub>1</sub>≤0.8、0≤p<sub>3</sub>≤0.8、0≤q<sub>1</sub>≤0.8を満足する数である。)

\* 4、0≤q<sub>3</sub>≤0.4、0<p<sub>1</sub>+p<sub>3</sub>+q<sub>1</sub>+q<sub>3</sub>≤0.8を満足する数である。)

【0011】(IV) 下記一般式(4)で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物。

【化12】

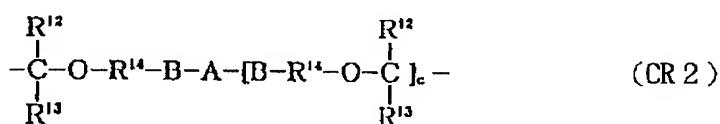
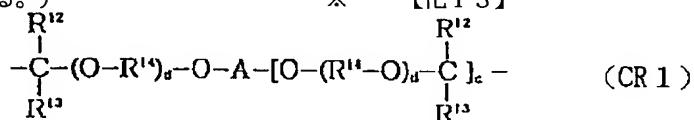


(4)

(上式中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は、上記と同様の意味を示す。x<sub>2</sub>は、0又は正の整数、y<sub>2</sub>は、正の整数であり、x<sub>2</sub>+y<sub>2</sub>≤4を満足する数である。x<sub>3</sub>、z<sub>3</sub>は、0又は正の整数、y<sub>3</sub>は、正の整数であり、x<sub>3</sub>+y<sub>3</sub>+z<sub>3</sub>≤4を満足する数である。p、q、rは、モル比率を表し、p+q+r=1を満足する。p、rは、正数、qは、0又は正数であり、0<p≤0.8、0≤q≤0.4、0<p+q≤0.8を満足する数である。)

\* 【0012】なお、上記一般式(1)~(4)で示される繰り返し単位のうち、フェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の水素原子を、0モル%を超える50モル%以下の割合で下記一般式(CR1)及び/又は(CR2)で示されるC-O-C基を有する基で置換することにより分子内及び/又は分子間で架橋される態様であってよい。

【化13】



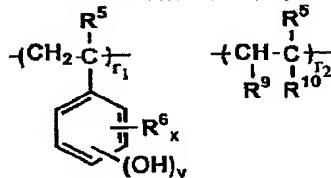
(式中、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキ

ン基を示す。R<sup>14</sup>は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。cは1~7の整数であり、dは0又は1~10の整数である。Aは、c+1価の炭素数1~5の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香

族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシリル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは $-CO-O-$ 、 $-NHCO-O-$ 又は $-NHCONH-$ を示す。)

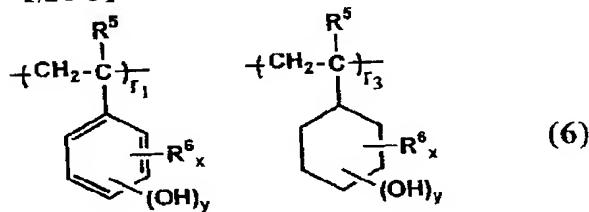
【0013】また、本発明は下記の化学增幅ポジ型レジスト材料を提供する。

〔V〕有機溶剤(A)と、ベース樹脂(B)として、  
〔I〕、〔II〕、III又は〔IV〕の高分子化合物と、  
酸発生剤(C)とを含有してなることを特徴とする化学\*



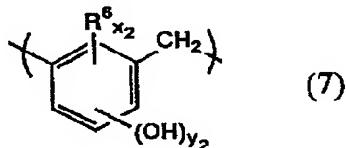
(上式中、R<sup>5</sup>は、水素原子又はメチル基を示す。R<sup>6</sup>は、炭素数1～8の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を示す。R<sup>9</sup>は、水素原子又はシアノ基を示す。R<sup>10</sup>は、水素原子、シアノ基、又はCOOY(Yは、水素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基を示す。)を示し、R<sup>9</sup>とR<sup>10</sup>は、互いに結合して $-CO-O-CO-$ となっていても良い。xは、0又は正の整数、yは、正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数である。r<sub>1</sub>、r<sub>2</sub>は、モル比率であり、 $r_1+r_2=1$ を満足し、r<sub>1</sub>、r<sub>2</sub>は、0又は正数であり、r<sub>1</sub>とr<sub>2</sub>が同時に0となることはない。)

【化14】



(上式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、x、yは、上記と同様の意味を示す。r<sub>1</sub>、r<sub>3</sub>は、モル比率を表し、 $r_1+r_3=1$ を満足し、r<sub>1</sub>とr<sub>3</sub>は、正数である。)

【化16】



(上式中、R<sup>6</sup>は、上記と同様の意味を示す。x<sub>2</sub>は、0又は正の整数、y<sub>2</sub>は、正の整数であり、 $x_2+y_2 \leq 4$ を満足する数である。)

【0015】〔VII〕更に、溶解抑制剤(E)を配合し

\* 増幅ポジ型レジスト材料。

【0014】〔VI〕更に、ベース樹脂(B)とは別のベース樹脂(D)として、下記一般式(5)及び/又は(6)及び/又は(7)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の水酸基の水素原子及び/又はカルボキシル基の水素原子が酸不安定基により全体として平均0モル%～80モル%の割合で部分置換されている重量平均分子量3,000～300,000の高分子化合物を配合したことを特徴とする上記化学增幅ポジ型レジスト材料。

【化14】

(5)

たことを特徴とする上記化学增幅ポジ型レジスト材料。

〔VIII〕更に、添加剤として塩基性化合物(F)を配合したことを特徴とする上記化学增幅ポジ型レジスト材料。

〔IX〕更に、添加剤として分子内に $\equiv C-COOH$ で示される基を有する芳香族化合物(G)を配合したことを特徴とする上記化学增幅ポジ型レジスト材料。〔X〕更に、紫外線吸収剤(H)を配合したことを特徴とする上記化学增幅ポジ型レジスト材料。

〔XI〕更に、アセチレンアルコール誘導体(I)を配合したことを特徴とする上記化学增幅ポジ型レジスト材料。

【0016】更に、本発明は、下記のパターン形成方法を提供する。

〔XII〕(i) 上記化学增幅ポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、(ii)次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(iii)必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0017】ここで、上記のような高分子化合物をベース樹脂としてレジスト材料に配合した場合、特に、水酸基及び/又はカルボキシル基の水素原子の一部又は全部が上記一般式(1)で示される基により置換されているため、溶解阻止性が大きく、露光後の溶解コントラストも大きいという利点を有している。即ち、側鎖にアルコキシアルキル基が単独に付加したポリマーの場合、弱い酸により脱離反応が進行することからT-Tップ形状にはなり難いが、アルカリに対する溶解阻止効果が低いために、溶解コントラストを得るには高置換率体を使用しなければならず、耐熱性に欠けるという欠点がある。また、一方、側鎖のフェノール性水酸基の水素原子をtert-ブロトキシカルボニル基で置換し、それをレジスト材料

に配合した場合、アルカリ溶解阻止性は良くなり、低置換率で溶解コントラストが得られたり、耐熱性が良いという長所を有しているが、脱離させてアルカリ可溶性にするためにはトリフルオロメタンスルホン酸等の強い酸を発生させる酸発生剤が必要であり、そのような酸を使用すると上述したようにT-トップ形状になり易いという欠点を有するものとなる。このような高分子化合物に対して、上述したように水酸基及び／又はカルボキシル基の水素原子の一部又は全部が上記一般式(1)で示される基により置換されている高分子化合物を用いたレジスト材料は、側鎖をアルコキシアルキル基で保護したポリマーにおける耐熱性が低い欠点、tert-ブトキシカルボニル基で保護したポリマーにおけるT-トップ形状を形成しやすい欠点を解消するものである。

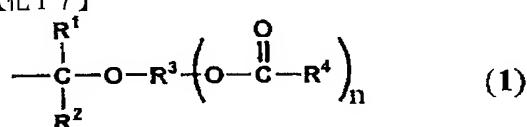
【0018】一方、本願発明の高分子化合物の効果として、本発明の高分子化合物はアルコキシアルキル基に匹敵する酸不安定性とtert-ブトキシカルボニル基に匹敵するアルカリ溶解阻止性を有する上記一般式(1)で示される基によって保護されているため、レジスト膜の未露光部におけるアルカリに対する溶解性は十分に低く抑えられているが、レジスト膜の露光部では上記一般式(1)で示される基の脱離が迅速に進行するため、アルカリ溶解速度が未露光部に比べ大きく増大することから溶解コントラストを高めることができ、結果として高解像度化が達成できるものである。

【0019】即ち、上記高分子化合物をベース樹脂として使用した化学增幅ポジ型レジスト材料は、T-トップ形状になり易い、耐熱性に欠けるという問題が従来のものより極めて少なく、レジスト膜の溶解コントラストを高めることができ、結果的に高感度及び高解像性を有し、かつパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを組成により任意に行うことが可能であり、プロセス適応性にも優れた化学增幅ポジ型レジスト材料となるものである。

#### 【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明につき更に詳細に説明する。本発明の新規高分子化合物は、分子内に少なくとも1個の水酸基及び／又はカルボキシル基を有しその水酸基の水素原子及び／又はカルボキシル基の水素原子の一部又は全部が下記一般式(1)で示される基により置換されていることを特徴とする重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物である。

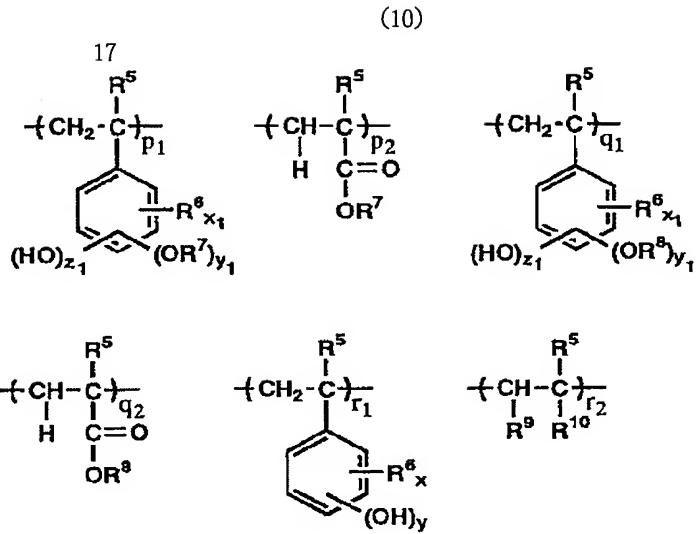
#### 【化17】



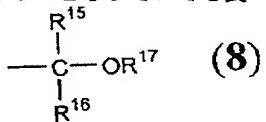
ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。R<sup>3</sup>は、炭素数1～18のヘテロ原子を有してもよいn+1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アリール基、アリール基を有するアルキル基、アルキル基を有するアリール基、更に酸素原子を有する例えればアルコキシアルキル基等で、それぞれn+1個の水素原子が除去されたものを例示できる。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、又はR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>とは環を形成していくてもよく、環を形成する場合、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、2価又は3価の炭素数1～6の炭化水素基、R<sup>3</sup>は、n+2価又はn+3価の炭素数1～18のヘテロ原子を有してもよい炭化水素基を示す。R<sup>4</sup>は、炭素数1～18のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基又はアルコキシ基を示し、炭化水素基としては直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アリール基、アリール基を有するアルキル基、アルキル基を有するアリール基、更に酸素原子を有する例えればアルコキシアルキル基等を例示でき、アルコキシ基としては直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシ基を例示できる。nは、1～6の整数である。本発明の対象となる高分子化合物は、分子内に少なくとも1個の水酸基及び／又はカルボキシル基を有すればよい。この高分子化合物の具体例としては、ポリヒドロキシスチレン、α-メチルポリヒドロキシスチレン、部分水素添加ポリヒドロキシスチレン、部分水素添加α-メチルポリヒドロキシスチレン、ポリアクリレート樹脂、ポリメタクリレート樹脂、ヒドロキシスチレン-アクリル酸共重合体、ヒドロキシスチレン-メタクリル酸共重合体、α-メチルヒドロキシスチレン-アクリル酸共重合体、α-メチルヒドロキシスチレン-メタクリル酸共重合体、クレゾールノボラック樹脂等が挙げられる。重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物とした理由は、後述する。

【0021】また、本発明の高分子化合物は、下記一般式(2)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物とすることができる。

#### 【化18】



ここで、 $R^5$  は、水素原子又はメチル基を示す。 $R^6$  は、炭素数 1~8、好ましくは 1~5、更に好ましくは 1~3 の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシリル基等を例示できる。 $R^7$  は、上記一般式 (1) で表される基を示す。 $R^8$  は、酸不安定基を示す。 $R^9$  は、水素原子又はシアノ基を示す。 $R^{10}$  は、水素原子、シアノ基、又は  $\text{COOY}$  を示し、 $Y$  は、水素原子、又は炭素数 1~6 の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基を示し、 $R^9$  と  $R^{10}$  は、互いに結合して  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$  となっていても良い。\* \* \*

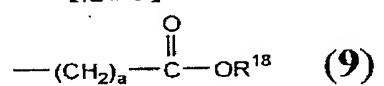


上式中、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  は、水素原子、又は炭素数 1~8、好ましくは炭素数 1~6、更に好ましくは 1~5 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基を示す。 $R^{17}$  は、炭素数 1~18、好ましくは 1~10、更に好ましくは 1~8 の酸素原子等のヘテロ原子を有していてもよい 1 倍の炭化水素基を示す。 $R^{15}$  と  $R^{16}$ 、 $R^{15}$  と  $R^{17}$ 、 $R^{16}$  と  $R^{17}$  とは環を形成していてもよく、環を形成する場合には、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$  は、それぞれ炭素数 1~18、好ましくは 1~10、更に好ましくは 1~8 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $R^{18}$  は、炭素数 4~20、好ましくは 4~15、更に好ましくは 4~10 の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数 1~6 のトリアルキルシリル基、炭素数 4~20、好ましくは 4~15、更に好ましくは 4~10 のオキソアルキル基又

\* は、0 又は正の整数、 $y$  は、正の整数であり、 $x+y \leq 5$  を満足する数であるが、 $y$  は、1~3、特に 1~2 であることが好ましい。 $x_1$ 、 $z_1$  は、0 又は正の整数、 $y_1$  は、正の整数であり、 $x_1+y_1+z_1 \leq 5$  を満足する数であるが、 $y_1$  は、1~3、特に 1~2 であることが好ましい。

【0022】 $R^8$  の酸不安定基としては、種々選定されるが、特に下記式 (8) で示される基、(9) で示される基、炭素数 4~20 の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数 1~6 のトリアルキルシリル基、又は炭素数 4~20 のオキソアルキル基等であることが好ましい。

#### 【化19】

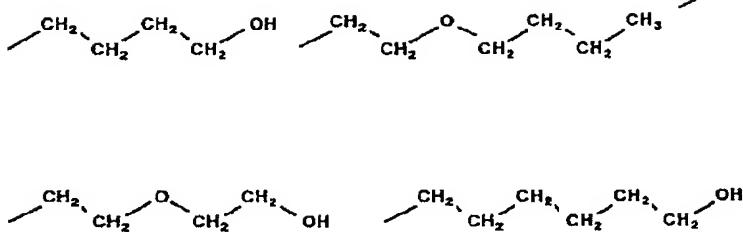


は上記一般式 (8) で示される基を示す。また、 $a$  は、0 又は 1~6 の整数である。 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  の炭素数 1~6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、 $R^1$ 、 $R^2$  で説明したものと同様の基が挙げられる。

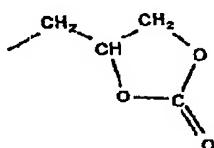
【0023】 $R^{17}$  としては、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、フェニル基、p-メトキシフェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基や、これらの基に酸素原子を有する、或いは炭素原子に結合する水素原子が水酸基に置換されたり 2 個の水素原子が酸素原子で置換されてカルボニル基を形成する下記式で示されるようなアルキル基等の基を挙げることができる。

#### 【化20】

19

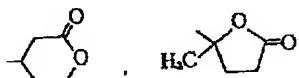


20



【0024】また、 $R^{18}$  の炭素数 4～20 の三級アルキル基としては、tert-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。 $R^{18}$  の各アルキル基がそれぞれ炭素数 1～6 のトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられる。 $R^{18}$  の炭素数 4～20 のオキソアルキル基としては、3-オキソアルキル基、又は下記式で示される基等が挙げられる。

## 【化21】



【0025】上記式(8)で表される酸不安定基として、具体的には、例えば1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-sec-ブトキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-tert-アミロキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基、1-メトキシプロピル基、1-エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチルエチル基、1-エトキシ-1-メチルエチル基等の直鎖状若しくは分岐状アセタール、2-テトラヒドロフラニル基、2-テトラヒドロピラニル基等の環状アセタール等が挙げられ、好ましくは1-エトキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-エトキシプロピル基が挙げられる。

【0026】一方、上記式(9)の酸不安定基として、例えば、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が挙げられる。また、酸不安定基としての炭素数 4～20 の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数 1～6 のトリアルキルシリル基、炭素数 4～20 のオキソアルキル基としては、 $R^{14}$  で説明したのと同様の基が挙げられる。

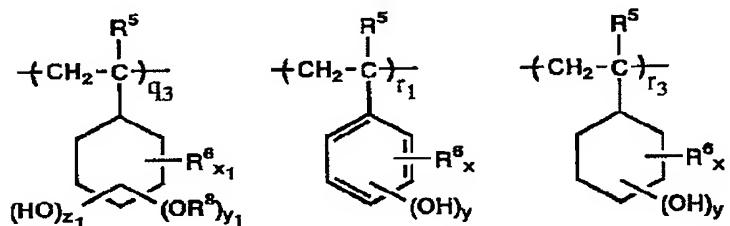
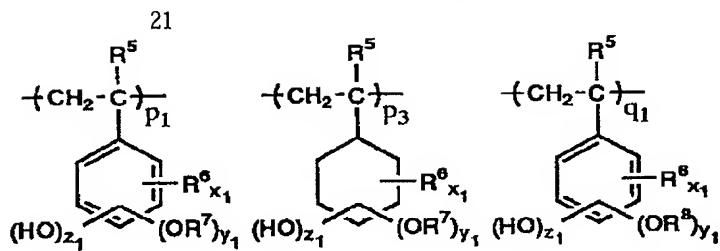
【0027】更に、上記式(2)において、 $p_1$ 、 $p_2$ 、 $q_1$ 、 $q_2$ 、 $r_1$ 、 $r_2$  は、モル比率を表し、 $p_1 + p_2 + q_1 + q_2 +$

$r_1 + r_2 = 1$  を満足する。 $p_1$ 、 $p_2$ 、 $q_1$ 、 $q_2$ 、 $r_1$ 、 $r_2$  は、0 又は正数であり、 $p_1$  と  $p_2$ 、 $r_1$  と  $r_2$  が同時に 0 となることはなく、 $0 \leq p_1 \leq 0.8$ 、 $0 \leq p_2 \leq 0.8$ 、 $0 \leq q_1 \leq 0.4$ 、 $0 \leq q_2 \leq 0.4$ 、 $0 < p_1 + p_2 + q_1 + q_2 \leq 0.8$  を満足する数である。上記式(2)における繰り返し単位の配列については、各单位が離れて存在して全体として高分子鎖を形成するランダム配列及び各单位がまとまって存在して全体として高分子鎖を形成するブロック配列のどちらであっても構わない。

【0028】即ち、本発明の化合物は、その水酸基の水素原子及び/又はカルボキシル基の水素原子の一部が上記一般式(1)で示される基及びそれとは異なる酸不安定基で置換されているものであるが、より好ましくは  $(p_1 + p_2 + q_1 + q_2)$ 、即ち上記一般式(1)で示される基とその他の酸不安定基との合計が、 $(p_1 + p_2 + q_1 + q_2 + r_1 + r_2)$  全体に対して 0 モル% を越え 60 モル% 以下、特に 10～50 モル% であることが好ましい。この場合、 $p_1$ 、 $p_2$ 、即ち、上記一般式(1)で示される基の割合は平均 0 モル% を越え 60 モル% 以下、特に 5～40 モル% であることが好ましい。上記一般式(1)で示される基が含まれない場合には高い溶解阻止能力を発揮できなくなり、露光前後のアルカリ溶解速度のコントラストが小さくなつて解像度が悪くなる。一方、60 モル% を越えると親水基が少なくなるために基板との密着性に劣る場合がある。 $p_1$ 、 $p_2$ 、 $q_1$ 、 $q_2$ 、のうちその他の酸不安定基の割合は平均 0 モル%～40 モル%、特に 0～30 モル% であることが好ましい。その他の酸不安定基の割合が 40 モル% を越えると上記一般式(1)で示される基の割合が相対的に減り、高溶解阻止能かつ高脱離性という長所を生かせなくなり、結果としてアルカリ溶解速度のコントラストが小さくなつて解像度が悪くなる。なお、上記一般式(1)で示される基とその他の酸不安定基の割合はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。

【0029】また、本発明の高分子化合物は、下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物とすることができる。

## 【化22】



(3)

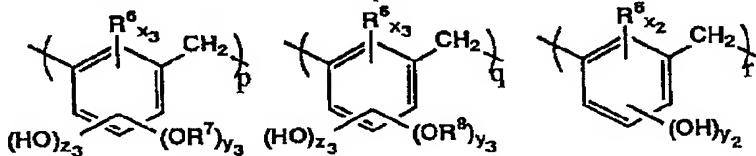
ここで、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $x_1$ 、 $y_1$ 、 $z_1$ は、上記と同様の意味を示し、 $y$ 、 $y_1$ の好適な範囲も上記と同様である。なお、 $p_1$ 、 $p_3$ 、 $q_1$ 、 $q_3$ 、 $r_1$ 、 $r_3$ は、モル比率を表し、 $p_1 + p_3 + q_1 + q_3 + r_1 + r_3 = 1$ を満足する。 $p_1$ 、 $r_1$ は、正数、 $p_3$ 、 $q_1$ 、 $q_3$ 、 $r_3$ は、0又は正数であり、 $p_3$ 、 $q_3$ 、 $r_3$ は、同時に0となることはなく、 $0 < p_1 \leq 0.8$ 、 $0 \leq p_3 \leq 0.8$ 、 $0 \leq q_1 \leq 0.4$ 、 $0 \leq q_3 \leq 0.4$ 、 $0 < p_1 + p_3 + q_1 + q_3 \leq 0.8$ を満足する数であるが、上記と同様の理由により、より好ましい値の範囲は次のようである。 $(p_1 + p_3 + q_1 + q_3)$ 、即ち上記一般式(1)で示される基とその他の酸不安定基との合計は、 $(p_1 + p_3 + q_1 + q_3 + r_1 + r_3)$ 全体に対して0モル%を越え60モル%以下、特に10~50モル%であることが好ましい。 $(p_1 + p_3)$ 、即ち上記一般式(1)で示される基の割合は平均0モル%を越え60モル%以下、特に5~40モル%であることが好ましい。 $(q_1 +$

\*  $q_3$ )、即ちその他の酸不安定基の割合は平均0モル%~40モル%、特に0~30モル%であることが好ましい。上記式(3)における繰り返し単位の配列について

20 20は、各単位が離れて存在して全体として高分子鎖を形成するランダム配列及び各単位がまとまって存在して全体として高分子鎖を形成するブロック配列のどちらであっても構わない。この場合においても、上記一般式(1)で示される基とその他の酸不安定基の割合はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。

【030】また、本発明の高分子化合物は、下記一般式(4)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物とすることができる。

【化23】



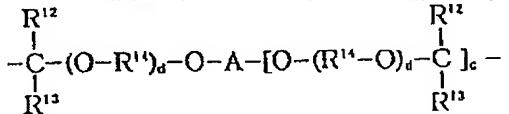
(4)

ここで、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ は、上記と同様の意味を示す。 $x_2$ は、0又は正の整数、 $y_2$ は、正の整数であり、 $x_2 + y_2 \leq 4$ を満足する数であるが、 $y_2$ は、1~3、特に1~2であることが好ましい。 $x_3$ 、 $z_3$ は、0又は正の整数、 $y_3$ は、正の整数であり、 $x_3 + y_3 + z_3 \leq 4$ を満足する数であるが、 $y_3$ は、1~3、特に1~2であることが好ましい。なお、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ は、モル比率を表し、 $p + q + r = 1$ を満足する。 $p$ 、 $r$ は、正数、 $q$ は、0又は正数であり、 $0 < p \leq 0.8$ 、 $0 \leq q \leq 0.4$ 、 $0 < p + q \leq 0.8$ を満足する数であるが、上記と同様の理由により、より好ましい値の範囲は次のようである。 $(p + q)$ 、即ち上記一般式(1)で示される基とその他の酸

40 不安定基との合計は、 $(p + q + r)$ 全体に対して0モル%を越え60モル%以下、特に10~50モル%であることが好ましい。 $p$ 、即ち上記一般式(1)で示される基の割合は、平均0モル%を越え60モル%以下、特に5~40モル%であることが好ましい。 $q$ 、即ちその他の酸不安定基の割合は、平均0モル%~40モル%、特に0~30モル%であることが好ましい。上記式(4)における繰り返し単位の配列については、各単位が離れて存在して全体として高分子鎖を形成するランダム配列及び各単位がまとまって存在して全体として高分子鎖を形成するブロック配列のどちらであっても構わない。この場合においても、上記一般式(1)で示される基とそ

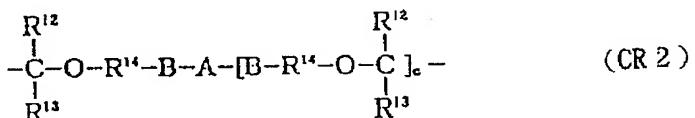
の他の酸不安定基の割合はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。

【0031】本発明の高分子化合物、即ち、一般式(1)で示される基により置換されている高分子化合物、一般式(2)、(3)、(4)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物において、上記一般式(1)で示される基及びその他の酸不安定基の含有量は、レジスト膜の溶解速度のコントラストに影響し、パターン寸\*



\* 法制御、パターン形状等のレジスト材料の特性にかかわるものである。また、一般式(2)中のフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基、一般式(3)及び(4)中の水酸基の水素原子の0モル%を超える50モル%の割合、好ましくは0.2～30モル%、更に好ましくは1～20モル%が下記一般式(CR1)、(CR2)で示されるC-O-C基を有する基で置換することにより分子内及び／又は分子間で架橋されていてもよい。

## 【化24】



(式中、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R<sup>14</sup>は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。cは1～7の整数であり、dは0又は1～10の整数である。Aは、c+1価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHC(=O)-H-を示す。)

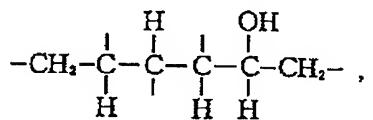
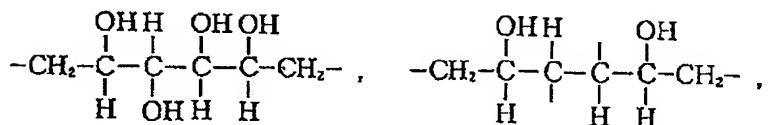
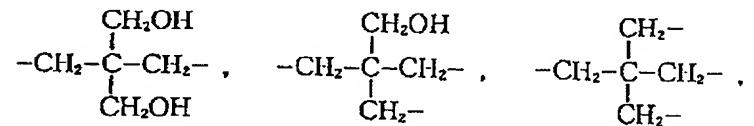
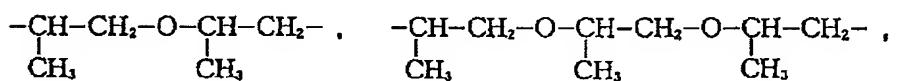
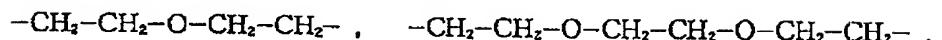
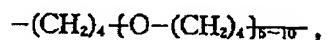
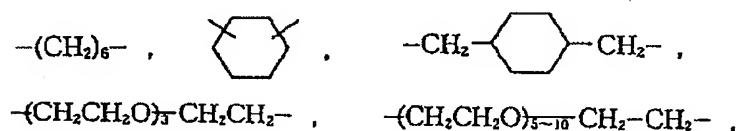
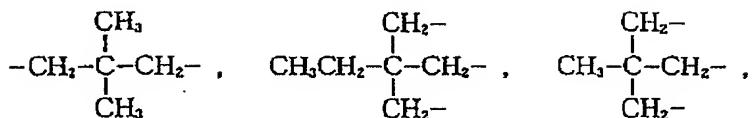
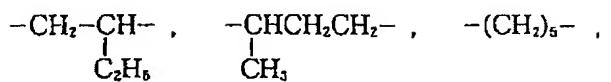
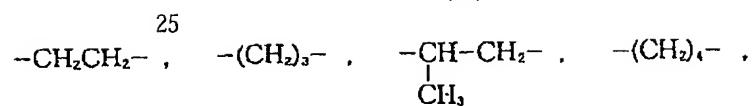
20 【0032】Aのc+1価の有機基は、具体的には、炭化水素基として好ましくは炭素数1～50、特に1～40のO、NH、N(CH<sub>3</sub>)、S、SO<sub>2</sub>等のヘテロ原子が介在してもよい非置換又は水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子置換のアルキレン基、好ましくは炭素数6～50、特に6～40のアリーレン基、これらアルキレン基とアリーレン基とが結合した基、上記各基の炭素原子に結合した水素原子が脱離したc'価(c'は3～8の整数)の基が挙げられ、更にc+1価のヘテロ環基、このヘテロ環基と上記炭化水素基とが結合した基などが挙げられる。

【0033】具体的に例示すると、Aとして下記のものが挙げられる。

## 【化25】

(14)

特開平 10-306120



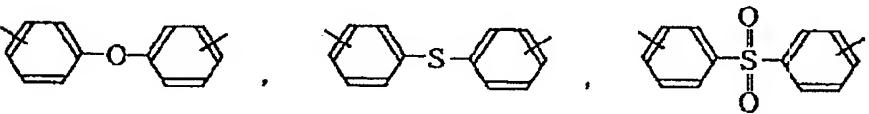
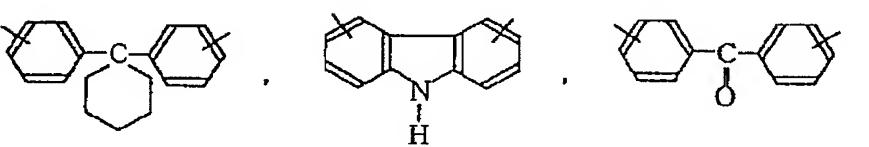
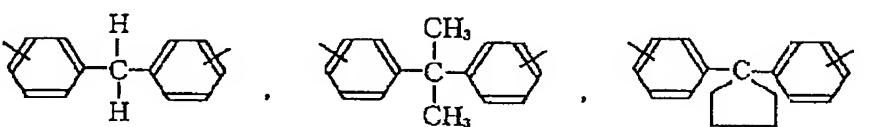
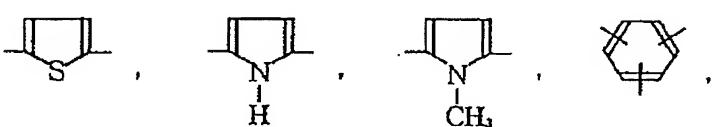
(15)

27



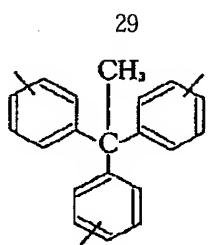
特開平10-306120

28

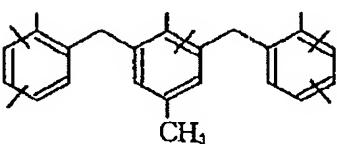
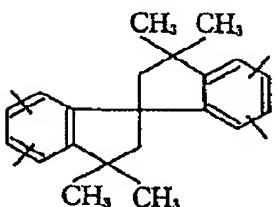
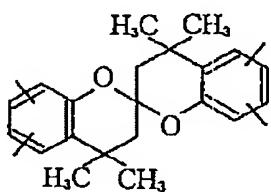
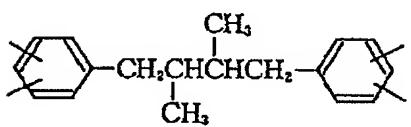
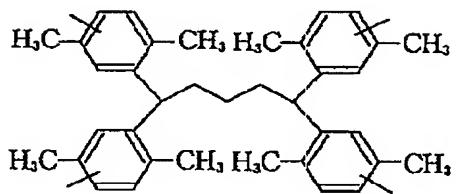
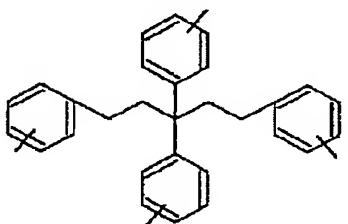
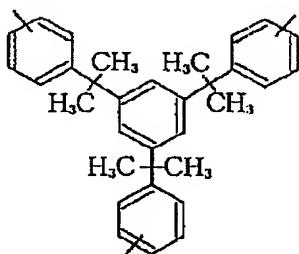
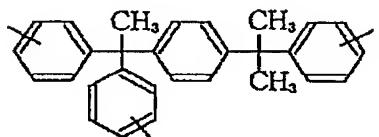
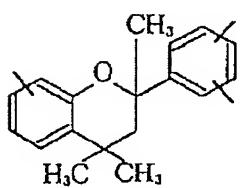


【化27】

(16)

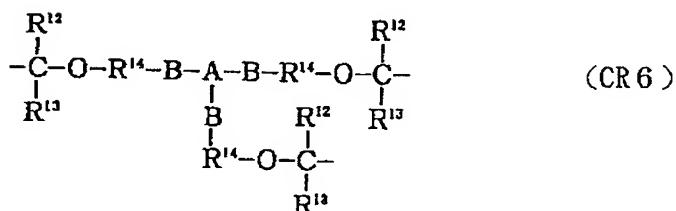
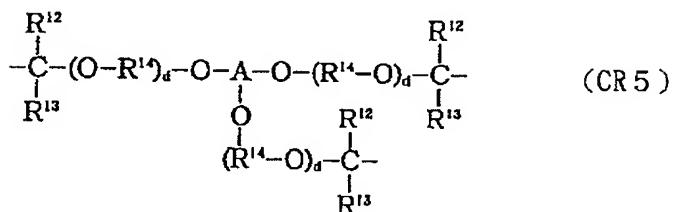
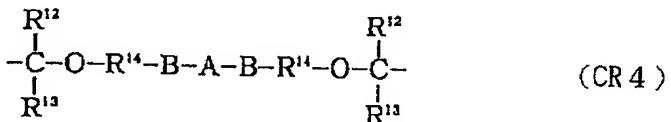
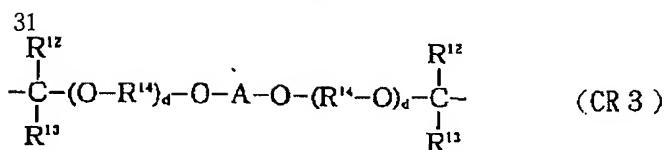


特開平10-306120



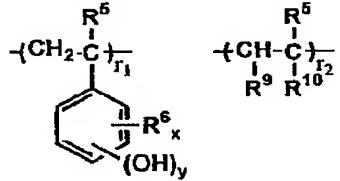
【0034】架橋基は、上記式 (CR1)、(CR2) の c の値から明らかなように、2 値に限られず、3 値～8 値の基でもよい。例えば、2 値の架橋基としては、下記式

(CR3)、(CR4)、3 値の架橋基としては、下記式 (CR5)、(CR6) で示されるものが挙げられる。  
【化28】



【0035】本発明の高分子化合物は、それぞれ重量平均分子量が、1,000～500,000、好ましくは3,000～30,000である必要がある。重量平均分子量が1,000に満たないとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、500,000を超えるとアルカリ溶解性が低下し、解像性が劣化してしまうからである。更に、本発明の高分子化合物において、ベース樹脂の分子量分布( $M_w/M_n$ )が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在し、低分子量のポリマーが多く存在すると耐熱性が低下する場合があり、高分子量のポリマーが多く存在するとアルカリに対して溶解し難いものを含み、パターン形成後の裾引きの原因となる場合がある。

それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのよう\*



(上式中、 $\text{R}^5$ は、水素原子又はメチル基を示す。 $\text{R}^6$ は、炭素数1～8の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を示す。 $\text{R}^9$ は、水素原子又はシアノ基を示す。 $\text{R}^{10}$ は、水素原子、シアノ基、又は $\text{COOY}$ (Yは、水素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状の

\*な分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、分子量分布が1.0～1.5、特に1.3～1.3と単分散であることが好ましい。ただし、これらに限定されるわけではなく、分子量分布が1.5より大きいものを使用することももちろん可能である。

【0036】本発明の高分子化合物の製造は、例えば下記一般式(5)、(6)又は(7)で示される樹脂の水酸基の水素原子及び/又はカルボキシル基の水素原子の一部を上記一般式(1)で示される基及び他の酸不安定基で順次又は同時に置換することにより達成される。

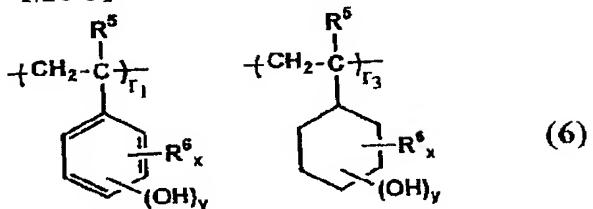
#### 【化29】

(5)

アルキル基を示す。)を示す。 $\text{R}^9$ と $\text{R}^{10}$ は、互いに結合して $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ となっていても良い。xは、0又は正の整数、yは、正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数である。 $\text{r}_1$ 、 $\text{r}_2$ は、モル比率を表し、 $\text{r}_1+\text{r}_2=1$ を満足する。 $\text{r}_1$ 、 $\text{r}_2$ は、0又は正数であり、 $\text{r}_1$ と $\text{r}_2$

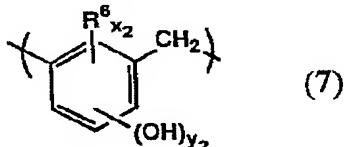
が同時に0となることはない。)

## 【化30】



(上式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、x、yは、上記と同様の意味を示す。r<sub>1</sub>、r<sub>3</sub>は、モル比率を表し、r<sub>1</sub>+r<sub>3</sub>=1を満足する。r<sub>1</sub>とr<sub>3</sub>は、正数である。)

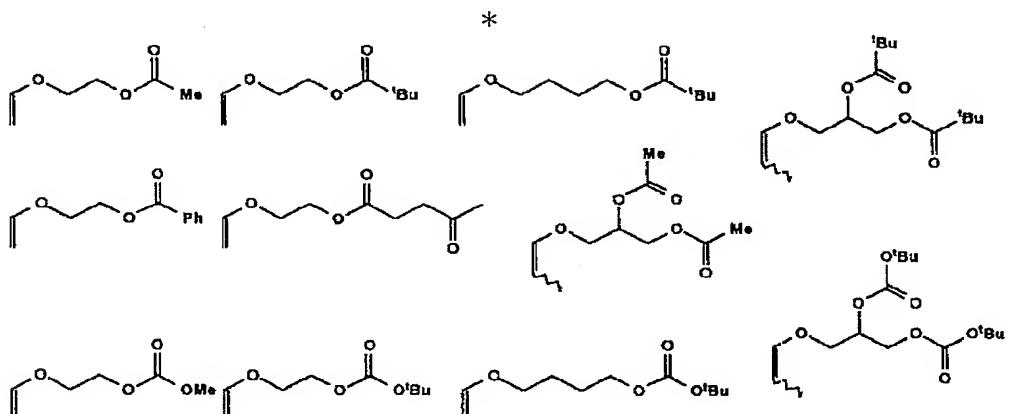
## 【化31】



\* (上式中、R<sup>6</sup>は、上記と同様の意味を示す。x<sub>2</sub>は、0又は正の整数、y<sub>2</sub>は、正の整数であり、x<sub>2</sub>+y<sub>2</sub>≤4を満足する数である。)

【0037】水酸基の水素原子及び／又はカルボキシリ基の水素原子を上記一般式(1)で示される基で置換する方法としては、酸性条件下でのアルケニルエーテル化合物との反応が好ましい。アルケニルエーテル化合物としては、下記式で示されるような化合物を挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【化32】



【0038】これらの化合物を用いた方法の反応条件を例示すると、反応溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、酢酸エチルが好ましく、単独でも二種以上混合して使用しても構わない。酸としては、塩酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタノスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が好ましく、その使用量は置換されるフェノール性水酸基の水素原子に対して0.1～10モル%であることが好ましい。反応温度としては、-20～100℃、好ましくは0～60℃であり、反応時間としては、0.2～100時間、好ましくは0.5～20時間である。

【0039】水酸基の水素原子及び／又はカルボキシリ基の水素原子をその他の酸不安定基で置換する方法としては、酸性条件下で行う方法と塩基性条件下で行う方法とに大別できる。酸性条件下での方法で用いられる反応剤としてはアルケニルエーテル化合物、1,1-ジアルキルアルケン、α,β-不飽和カルボニル化合物等が挙げられ、塩基性条件下での方法で用いられる反応剤としては

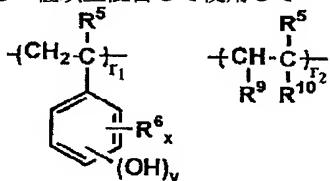
ハロゲン化アルキルエーテル、酸無水物、ハロゲン化トリアルキルシラン、ハロゲン化アルキルカルボン酸の三級アルキルエステル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0040】酸性条件下での方法で用いられる反応剤を例示すると、アルケニルエーテル化合物としてはエチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、sec-ブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、tert-アミルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、1-メトキシプロパン、1-エトキシプロパン、2-メトキシプロパン、2-エトキシプロパン、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン、2,3-ジヒドロフラン等が挙げられ、1,1-ジアルキルアルケンとしてはイソブテン、2-メチル-2-ブテン、2-メチル-1-ブテン等が挙げられ、α,β-不飽和カルボニル化合物としては、2-シクロヘキセン-1-オン、5,6-ジヒドロ-2H-ピラン-2-オン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0041】酸性条件下での方法で用いられる反応溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、酢酸エチルが好ましく、単独でも二種以上混合して使用しても構わない。酸としては、塩酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が好ましく、その使用量は置換されるフェノール性水酸基の水素原子に対して0.1~1.0モル%であることが好ましい。反応温度としては、-20~100℃、好ましくは0~60℃であり、反応時間としては、0.2~100時間、好ましくは0.5~20時間である。

【0042】塩基性条件下での方法で用いられる反応剤を例示すると、ハロゲン化アルキルエーテルとしてはクロロメチルメチルエーテル、1-クロロエチルエチルエーテル、1-クロロプロピルエチルエーテル、2-クロロテトラヒドロピラン、2-クロロテトラヒドロフラン、1-クロロエチルシクロヘキシリエーテル等が挙げられ、酸無水物としては二炭酸ジtert-ブチル、二炭酸ジtert-アミル等が挙げられ、ハロゲン化トリアルキルシランとしてはクロロトリメチルシラン、クロロトリエチルシラン、クロロジメチルtert-ブチルシラン等が挙げられ、ハロゲン化アルキルカルボン酸の三級アルキルエステルとしてはクロロ酢酸tert-ブチル、クロロ酢酸tert-アミル、プロモ酢酸tert-ブチル、クロロプロピオン酸tert-ブチル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0043】塩基性条件下での方法で用いられる反応溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、アセトン、テトラヒドロフラン等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも二種以上混合して使用して\*



(上式中、R<sup>5</sup>は、水素原子又はメチル基を示す。R<sup>6</sup>は、炭素数1~8の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を示す。R<sup>9</sup>は、水素原子又はシアノ基を示す。R<sup>10</sup>は、水素原子、シアノ基、又はCOOY(Yは、水素原子又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基を示す。)を示し、R<sup>9</sup>とR<sup>10</sup>は、互いに結合して-CO-O-CO-となっていても良い。xは、0又は正の整数、yは、正の整数であり、x+y≤5を満足する数である。r<sub>1</sub>、r<sub>2</sub>は、モル比率を表し、r<sub>1</sub>+r<sub>2</sub>=1を満足する。r<sub>1</sub>、r<sub>2</sub>は、0又は正数であり、r<sub>1</sub>とr<sub>2</sub>が同時に0となることはない。)

【化34】

\*も構わない。塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、ジイソプロピルアミン、イミダゾール、無水炭酸カリウム等が好ましく、その使用量は置換されるフェノール性水酸基の水素原子に対して110~300モル%であることが好ましい。反応温度としては、-50~100℃、好ましくは0~80℃である。反応時間としては、0.5~100時間、好ましくは1~20時間である。

【0044】本発明の高分子化合物において、上記一般式(1)で示される基以外の酸不安定基としては一種に限られず、二種以上を導入することができる。この場合、上記と同様の方法を繰り返すことによりかかる酸不安定基を二種又は適宜かかる操作を繰り返してそれ以上導入した高分子化合物を得ることができる。

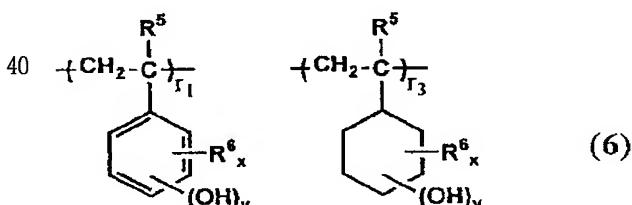
【0045】本発明の高分子化合物は、化学增幅ポジ型レジスト材料のベースポリマーとして有効であり、本発明は、この高分子化合物をベースポリマーとする下記化学增幅ポジ型レジスト材料を提供する。

〔V〕有機溶剤(A)と、ベース樹脂(B)として〔I〕、〔II〕、〔III〕又は〔IV〕の高分子化合物と、酸発生剤(C)とを含有してなることを特徴とする化学增幅ポジ型レジスト材料。

【0046】〔VI〕更に、ベース樹脂(B)とは別のベース樹脂(D)として、下記一般式(5)及び/又は(6)及び/又は(7)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の水酸基の水素原子及び/又はカルボキシル基の水素原子が酸不安定基により全体として平均0モル%~80モル%の割合で部分置換されている重量平均分子量3,000~300,000の高分子化合物を配合したことを特徴とする上記化学增幅ポジ型レジスト材料。

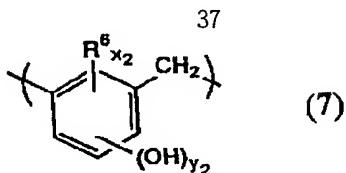
【化33】

(5)



(上式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、x、yは、上記と同様の意味を示す。r<sub>1</sub>、r<sub>3</sub>は、モル比率を表し、r<sub>1</sub>+r<sub>3</sub>=1を満足する。r<sub>1</sub>とr<sub>3</sub>は、正数である。)

【化35】



(上式中、 $R^6$  は、上記と同様の意味を示す。 $x_2$  は、0 又は正の整数、 $y_2$  は、正の整数であり、 $x_2 + y_2 \leq 4$  を満足する数である。)

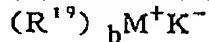
【0047】〔VII〕更に、溶解抑制剤（E）を配合したことを特徴とする上記化学增幅ポジ型レジスト材料。

〔VIII〕更に、添加剤として塩基性化合物（F）を配合したことを特徴とする上記化学增幅ポジ型レジスト材料。

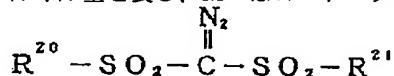
〔IX〕更に、添加剤として分子内に  $\equiv C - COOH$  で示される基を有する芳香族化合物（G）を配合したことを特徴とする上記化学增幅ポジ型レジスト材料。〔X〕更に、紫外線吸収剤（H）を配合したことを特徴とする上記化学增幅ポジ型レジスト材料。

〔XI〕更に、アセチレンアルコール誘導体（I）を配合したことを特徴とする上記化学增幅ポジ型レジスト材料。

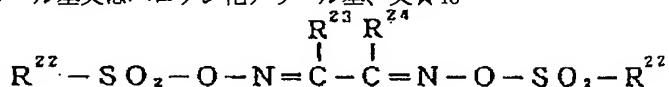
【0048】ここで、本発明で使用される有機溶剤（A）としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解制御剤等が溶解可能な有機溶媒であれば何れでも良い。このような有機溶剤としては、例えシクロヘキサン、n-アミルメチルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、\*



(式中、 $R^{19}$  は炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、又は炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基を表し、 $M^+$  はヨードニウムイオン  $N_a^{+}$



(式中、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$  は炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基又はハロゲン化アリール基、又★40



(式中、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$  は炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基を表す。また、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$  は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$  はそれぞれ炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

10 \* エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの一種を単独で又は二種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0049】有機溶剤（A）の使用量は、ベース樹脂〔ベース樹脂（B）とベース樹脂（D）成分との合計量、以下同様〕100重量部に対して200~1,000重量部、特に400~800重量部が好適である。

【0050】（C）成分の酸発生剤としては、下記一般式（10）のオニウム塩、式（11）のジアゾメタン誘導体、式（12）のグリオキシム誘導体、β-ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネット誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド-イルスルホネット誘導体等が挙げられる。

【化36】

(10)

※  $M^+$  はヨードニウムを表し、 $K^-$  は非求核性対向イオンを表し、 $b$  は 2 又は 3 である。)

【化37】

(11)

★は炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基を表す。)

【化38】

す。)

【0051】式（10）において、 $R^{19}$  は、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基又は炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基を表す。炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキソシクロヘキシ

ル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。炭素数6～12のアリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブロキシフェニル基、m-tert-ブロキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。炭素数7～12のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。K<sup>-</sup>の非求核性対向イオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トリレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0052】具体的なオニウム塩としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブロキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブロキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブロキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブロキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブロキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブロキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブロキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブロキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブロキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニル

スルホニウム等が挙げられる。

【0053】式(11)において、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>は、炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表す。炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。炭素数6～12のアリール基としては、フェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブロキシフェニル基、m-tert-ブロキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。炭素数6～12のハロゲン化アリール基としては、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。炭素数7～12のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0054】具体的なジアゾメタン誘導体としては、例えば、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(s ec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ビニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(s ec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

【0055】式(12)において、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>は、炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のア

リール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を表す。また、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状又は分歧状のアルキレン基を表す。R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0056】具体的なグリオキシム誘導体としては、例えば、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-α-ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-α-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-α-ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-α-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(メタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(トリフルオロメタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(tert-ブタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(パーカルオロオクタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(シクロヘキサンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(ベンゼンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-フルオロベンゼンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(キシレンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(カンファースルホニル)-α-ジメチルグリオキシム等が挙げられる。

【0057】更に、2-シクロヘキシカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等のβ-ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1,2,3-

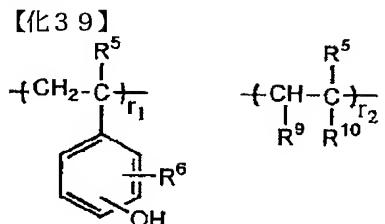
トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イルートリフレート、フタルイミド-イルートシレート、5-ノルボルネー-2,3-ジカルボキシイミド-イルートリフレート、5-ノルボルネー-2,3-ジカルボキシイミド-イルートシレート、5-ノルボルネー-2,3-ジカルボキシイミド-イル-n-ブチルスルホネート等のイミド-イルースルホネート誘導体等が挙げられる。

【0058】トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定位波低減効果に優れるが、両者を組み合せることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

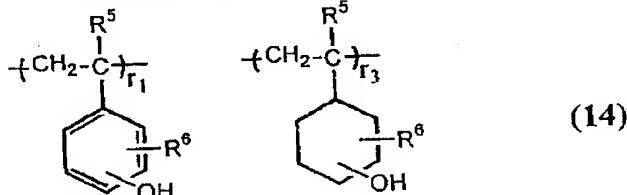
【0059】酸発生剤(C)の添加量は、ベース樹脂100重量部に対して好ましくは0.5～1.5重量部、より好ましくは1～8重量部である。0.5重量部より少ないと感度が悪い場合があり、1.5重量部より多いとアルカリ溶解速度が低下することによってレジスト材料の解像性が低下する場合があり、またモノマー成分が過剰となるために耐熱性が低下する場合がある。

【0060】ベース樹脂(B)に係る高分子化合物とは別のベース樹脂(D)としては、特に下記一般式(13)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の水酸基の水素原子及び/又はカルボキシル基の水素原子が酸不安定基により部分置換されている重量平均分子量が3,000～300,000の高分子化合物が好適に使用さ

れる。



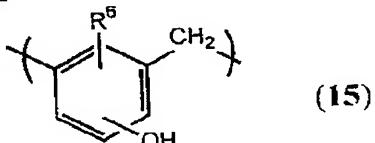
上記式において、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ は、上記と同様の意味を示す。 $r_1$ 、 $r_2$ は、モル比率を表し、 $r_1 + r_2 = 1$ を満足する。 $r_1$ 、 $r_2$ は、0又は正数であり、 $r_1$ と $r_2$ が同時に0となることはない。酸不安定基としては、種々選定されるが、特に上記式(8)で示される基、(9)で示される基、炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基又は炭素数4～20のオキソアルキル基等であること\*



上記式において、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は、上記と同様の意味を示す。 $r_1$ 、 $r_3$ は、モル比率を表し、 $r_1 + r_3 = 1$ を満足する。 $r_1$ 、 $r_3$ は、正数である。酸不安定基としては、種々選定されるが、特に上記式(8)で示される基、(9)で示される基、炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基又は炭素数4～20のオキソアルキル基等であることが好ましく、それらのうち一種又は二種導入することが好ましい。部分置換の割合は、全体として平均0モル%～80モル%、特に0モル%～60モル%であることが好ましい。部分置換の割合が60モル%を越えると、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる場合がある。部分置換の割合はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。

【0062】また、ベース樹脂(D)としては、特に下記一般式(15)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の水酸基の水素原子が酸不安定基により部分置換されている重量平均分子量が3,000～300,000の高分子化合物も好適に使用される。

#### 【化41】



上記式において、 $\text{R}^6$ は上記と同様の意味を示す。酸不安定基としては、種々選定されるが、特に上記式(8)

\*が好ましく、それらのうち一種又は二種導入することが好ましい。部分置換の割合は、全体として平均0モル%～80モル%、特に10モル%～60モル%であることが好ましい。部分置換の割合が60モル%を越えるか、或いは10モル%に満たないと、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる場合がある。部分置換の割合はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。

【0061】また、ベース樹脂(D)としては、特に下記一般式(14)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の水酸基の水素原子が酸不安定基により部分置換されている重量平均分子量が3,000～300,000の高分子化合物も好適に使用される。

#### 【化40】

で基される基、(9)で示される基、炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基又は炭素数4～20のオキソアルキル基等であることが好ましく、それらのうち一種又は二種導入することが好ましい。部分置換の割合は、全体として平均0モル%～80モル%、特に0モル%～60モル%であることが好ましい。部分置換の割合が60モル%を越えると、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる場合がある。部分置換の割合はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。

【0063】一般式(13)～(15)で表される化合物は、重量平均分子量が3,000～300,000、好ましくは5,000～30,000である必要がある。重量平均分子量が3,000に満たないとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、300,000を超えるとアルカリ溶解性が低下し、解像性が悪くなる。更に、ベース樹脂(D)においても、分子量分布( $M_w/M_n$ )が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在し、低分子量のポリマーが多く存在すると耐熱性が低下する場合があり、高分子量のポリマーが多く存在するとアルカリに対して溶解し難いものを含み、パターン形成後の裾引きの原因となる場合がある。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、ベース樹脂の分子量分布は1.0～2.5、特に1.0～1.5の狭分

散であることが好ましい。

【0064】なお、ベース樹脂(D)の配合量とベース樹脂(B)との配合割合は、0:100~90:10の重量比が好ましく、特に0:100~50:50が好適である。ベース樹脂(D)の配合量が上記重量比より多いと、ベース樹脂(B)による所望の効果が得られない場合がある。

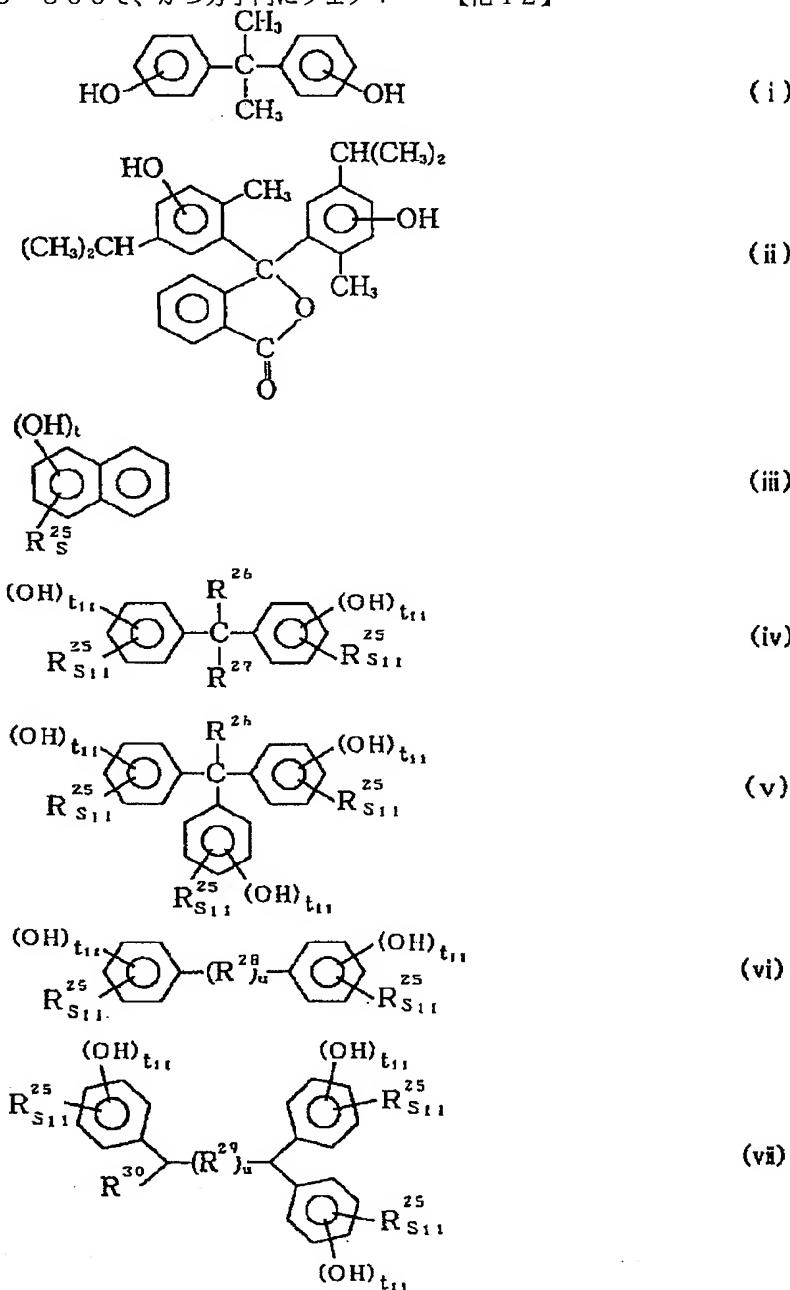
【0065】本発明のレジスト材料には、更に溶解抑制剤(溶解制御剤)(E)を添加することができる。溶解抑制剤(E)としては、平均分子量が100~1,000で、かつ分子内にフェノ\*

0、好ましくは150~800で、かつ分子内にフェノ\*

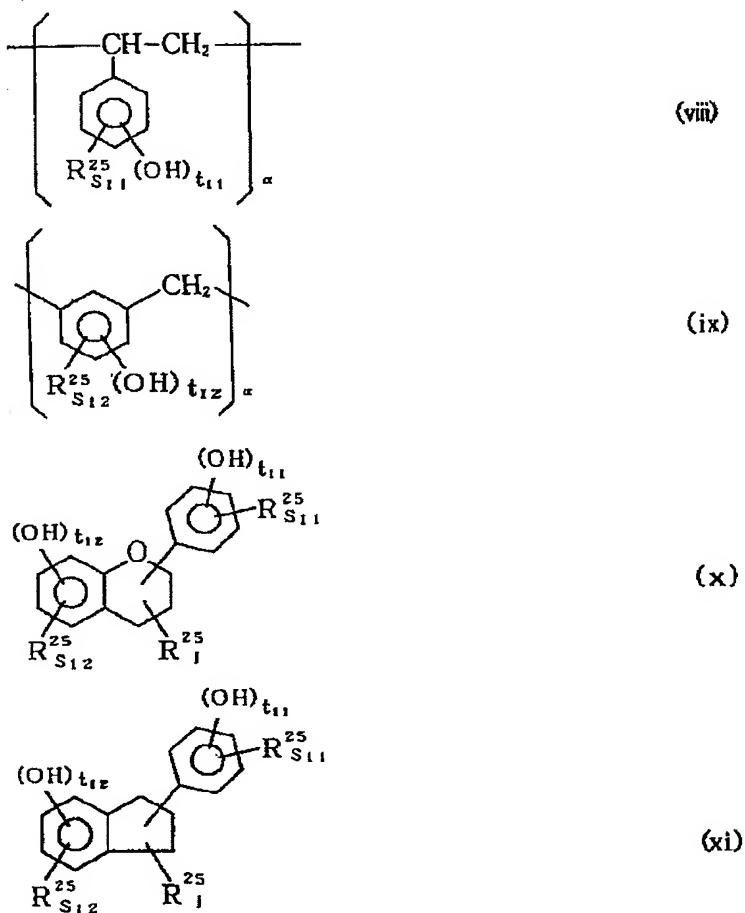
\*一ル性水酸基を二つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0~100%の割合で置換した化合物を配合する。なお、フェノール性水酸基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、また、その上限は100モル%、より好ましくは80モル%である。

【0066】この場合、かかるフェノール性水酸基を二つ以上有する化合物としては、下記式(i)~(xi)で示されるものが好ましい。

【化42】



【化43】



(上式中、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ は、それぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基である。 $R^{27}$ は、水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $-(R^{31})_n-COOH$ である。 $R^{28}$ は、 $-(CH_2)_i-$  ( $i$ は、2～10の整数である。)、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子である。 $R^{29}$ は、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子である。 $R^{30}$ は、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基である。 $R^{31}$ は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。また、 $j$ は0～5の整数であり、 $h$ は0又は1である。 $u$ は、0又は1である。 $s$ 、 $t$ 、 $s_{11}$ 、 $t_{11}$ 、 $s_{12}$ 、 $t_{12}$ は、それぞれ $s+t=8$ 、 $s_{11}+t_{11}=5$ 、 $s_{12}+t_{12}=4$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも一つの水酸基を有するような数である。 $\alpha$ は、式(viii)、(ix)の化合物の分子量を100～1,000とする数である。)

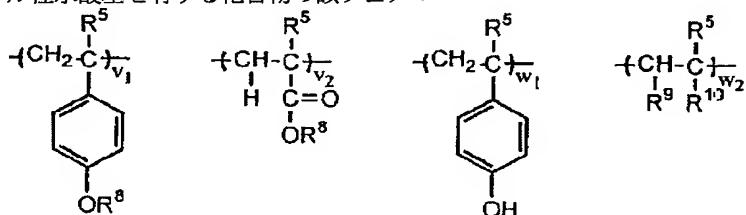
【0067】上式中、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ としては、例えば、水

素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基である。 $R^{27}$ としては、例えば、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ と同様なもの、あるいは $-COO$  H、 $-CH_2COOH$ である。 $R^{28}$ としては、例えば、エチレン基、フェニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等である。 $R^{29}$ としては、例えばメチレン基、あるいは $R^{28}$ と同様なものである。 $R^{30}$ としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。ここで、溶解抑制剤の酸不安定基としては、上記式(8)で示される基、(9)で示される基、炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基又は炭素数4～20のオキソアルキル基等が挙げられる。

【0068】上記フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基で部分置換した化合物(溶解抑制剤)の配合量は、ベース樹脂100重量部に対し、0を越え50重量部以下、好ましくは5～50重量部、より好ましくは10～30重量部であり、単独又は二種以上を混合して使用できる。配合量が50重量部を超えると、パターンの膜

減りが生じ、解像度が低下する場合がある。なお、溶解抑制剤は、ベース樹脂100重量部に対し0重量部、即ち、加えなくても高い解像性等の効果が得られる場合があり、必要な場合に添加される。また、上記のような溶解抑制剤はフェノール性水酸基を有する化合物にベース樹脂と同様に酸不安定基を化学反応させることにより合成することができる。

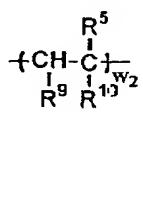
【0069】本発明のレジスト材料は、上記溶解抑制剤の代わりに又はこれに加えて別の溶解抑制剤として重量平均分子量が1,000を超える3,000以下で、かつ分子内にフェノール性水酸基を有する化合物の該フェノ\*



\* フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0%~60%の割合で部分置換した化合物を配合することができる。

【0070】この場合、かかる酸不安定基でフェノール性水酸基の水素原子が部分置換された化合物としては、下記一般式(16)、(17)、(18)で示される繰り返し単位を有し、重量平均分子量が1,000を超える3,000以下である化合物から選ばれる一種又は二種以上の化合物が好ましい。

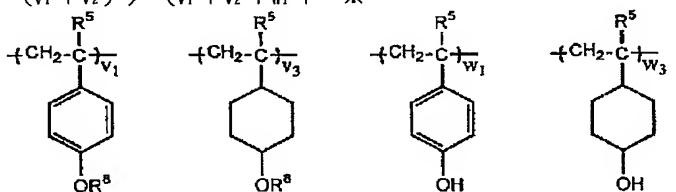
## 10 【化44】



(16)

(上式中、 $R^5$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は、上記と同様の意味を示す。 $R^8$ は、酸不安定基を示し、 $V_1$ 、 $V_2$ 、 $W_1$ 、 $W_2$ は、それぞれ $0 \leq (v_1 + v_2)$ 、 $(v_1 + v_2) / (v_1 + v_2 + w_1 + w_2) \leq 0.6$ を満足する数である。)

## 20 【化45】

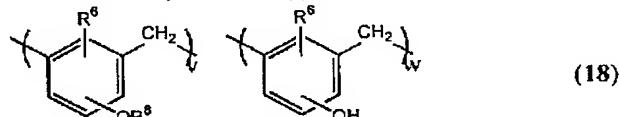


(17)

★を満足する数である。)

## 【化46】

(上式中、 $R^5$ は、上記と同様の意味を示す。 $R^8$ は、酸不安定基を示し、 $v_1$ 、 $v_3$ 、 $w_1$ 、 $w_3$ は、それぞれ $0 \leq (v_1 + v_3)$ 、 $(v_1 + v_3) / (v_1 + v_3 + w_1 + w_3) \leq 0.6$ を満足する数である。)



(18)

(上式中、 $R^6$ は、上記と同様の意味を示す。 $R^8$ は、酸不安定基を示し、 $v$ 、 $w$ は、それぞれ $0 \leq v / (v + w) \leq 0.6$ を満足する数である。)

【0071】ここで、上記溶解抑制剤の酸不安定基としては、上記式(8)で示される基、(9)で示される基、炭素数4~20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアリカルシル基又は炭素数4~20のオキソアルキル基等が挙げられる。上記別に溶解抑制剤の配合量は、上記溶解抑制剤と合計した溶解抑制剤全体としてベース樹脂100重量部に対し0~50重量部、特に0~30重量部、好ましくは1~30重量部用いるような範囲であることが好ましい。なお、上記のような別の溶解抑制剤は、フェノール性水酸基を有する化合物にベース樹脂と同様に酸不安定基を化学反応させることにより合成することができる。

【0072】更に、本発明レジスト材料には、塩基性化合物(F)を配合することができる。この添加剤として配合される塩基性化合物(F)は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中の酸の拡散速度が抑制され解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

【0073】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合

物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0074】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペントミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N,N-ジメチルメチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルテトラエチレンペントミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルテトラエチレンペントミン等が例示される。

【0075】また、混成アミン類としては、例えば、ジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えば、アニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、N,N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トルル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えば、ピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えば、オキサゾール、

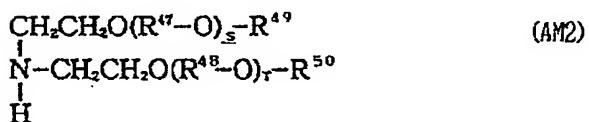
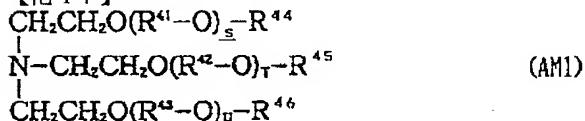
イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えば、チアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えば、ピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えば、ピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えば、ピリジン、メチリピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えば、キノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、ブテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0076】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えば、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えば、ニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として、3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロ

パノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル) モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル) ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル) ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ) エチル] ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル) ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル) フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル) イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオニアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイイミド等が例示される。

【0077】更に、下記一般式(AM1)及び/又は(AM2)で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【化47】



(式中、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>、R<sup>47</sup>、R<sup>48</sup>はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、R<sup>44</sup>、R<sup>45</sup>、R<sup>46</sup>、R<sup>49</sup>、R<sup>50</sup>は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、R<sup>44</sup>とR<sup>45</sup>、R<sup>45</sup>とR<sup>46</sup>、R<sup>44</sup>とR<sup>46</sup>、R<sup>44</sup>とR<sup>49</sup>、R<sup>49</sup>とR<sup>50</sup>はそれぞれ結合して環を形成してもよい。)

S, T, Uはそれぞれ0~20の整数を示す。但し、S, T, U=0のとき、R<sup>44</sup>、R<sup>45</sup>、R<sup>46</sup>、R<sup>49</sup>、R<sup>50</sup>は水素原子を含まない。)

【0078】ここで、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>、R<sup>47</sup>、R<sup>48</sup>のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキ

シレン基等が挙げられる。また、R<sup>44</sup>、R<sup>45</sup>、R<sup>46</sup>、R<sup>49</sup>、R<sup>50</sup>のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。更に、R<sup>44</sup>とR<sup>45</sup>、R<sup>45</sup>とR<sup>46</sup>、R<sup>44</sup>とR<sup>46</sup>、R<sup>44</sup>とR<sup>49</sup>、R<sup>49</sup>とR<sup>50</sup>が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。S, T, Uは、それぞれ0~20の整数であり、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の整数である。

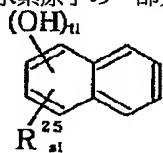
【0079】上記(13)、(14)の化合物として、具体的には、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)メトキシ}エチル]アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサー-1, 10-ジアザビシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサー-1, 10-ジアザビシクロ[8.5.5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサー-7, 16-ジアザビシクロオクタデカノン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。特に、第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)メチル}エチル]アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0080】なお、塩基性化合物(F)は、一種を単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができ、その配合量は、ベース樹脂100重量部に対して0~2重量部、特に0.01~1重量部を混合したものが好適である。配合量が2重量部を超えると感度が低下しそうな場合がある。

【0081】更に、本発明のレジスト材料には、成分として分子内に≡C-COOHで示される基を有する芳香

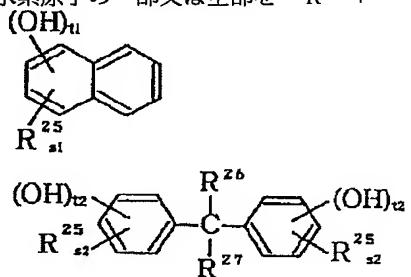
族化合物 (G) を配合することができる。この (G) 成分として配合される分子内に  $\equiv C - COOH$  で示される基を有する芳香族化合物は、例えば下記 I 群及び II 群から選ばれる一種又は二種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

[I 群] 下記一般式 (19) ~ (28) で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を  $-R^{25} *$

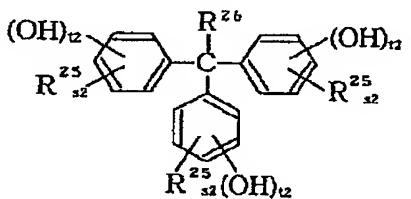


\*  $-COOH$  ( $R^{25}$  は、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。) により置換してなり、かつ分子中のフェノール性水酸基  $A_1$  と  $\equiv C - COOH$  で示される基  $A_2$  とのモル比率为  $A_1 / (A_1 + A_2) = 0.1 \sim 1.0$  である化合物。

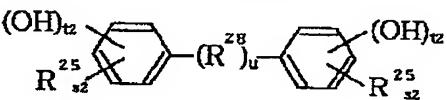
## 【化 4 8】



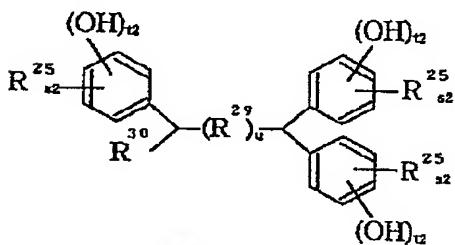
(19)



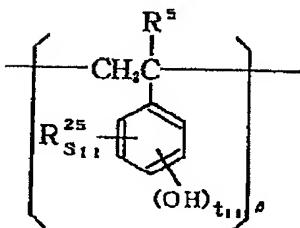
(20)



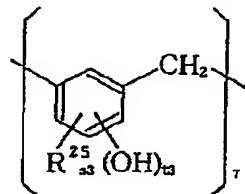
(21)



(22)



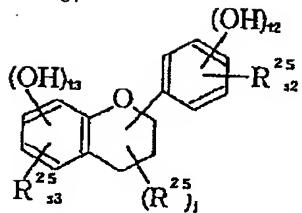
(23)



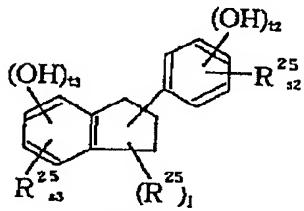
(24)

## 【化 4 9】

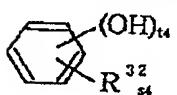
57



(26)



(27)

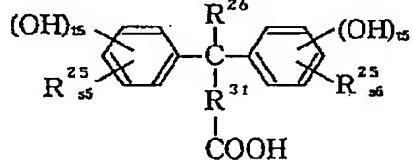


(28)

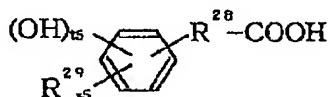
[上式中、R<sup>5</sup>は、水素原子又はメチル基である。R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基である。R<sup>27</sup>は、水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、或いは-(R<sup>31</sup>)<sub>h</sub>-COOR'基(R'は水素原子又は-R<sup>31</sup>-COOH)である。R<sup>28</sup>は、-(CH<sub>2</sub>)<sub>i</sub>-(iは2～10の整数を表す。)、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子である。R<sup>29</sup>は、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子である。R<sup>30</sup>は、水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基である。R<sup>31</sup>は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基である。R<sup>32</sup>は、水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、-R<sup>25</sup>-COOH基である。jは、0～5の整数であり、hは、0又は1である。uは、0又は1である。S<sub>1</sub>、t<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>、t<sub>2</sub>、S<sub>3</sub>、t<sub>3</sub>、S<sub>4</sub>、t<sub>4</sub>は、それぞれS<sub>1</sub>+t<sub>1</sub>=8、S<sub>2</sub>+t<sub>2</sub>=5、S<sub>3</sub>+t<sub>3</sub>=4、S<sub>4</sub>+t<sub>4</sub>=6を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも一つの水酸基を有するような数である。βは、式(24)の化合物を重量平均分子量1,000～5,000とする数、γは、式(25)の化合物を重量平均分子量1,000～10,000とする数である。】

【0082】[II群]下記一般式(29)～(30)で示される化合物。

## 【化50】



(29)



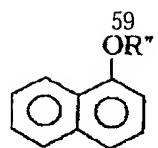
(30)

(上式中、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>31</sup>、uは、上記と同様の意味を示す。S<sub>5</sub>、t<sub>5</sub>は、S<sub>5</sub>≥0、t<sub>5</sub>≥0で、S<sub>5</sub>+t<sub>5</sub>=5を満足する数である。)

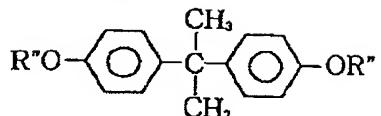
【0083】上記(G)成分として、具体的には下記一

般式(VIII-1)～(VIII-14)及び(IX-1)～(IX-6)で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

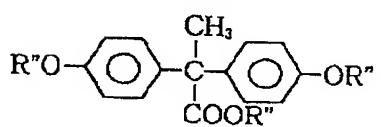
## 【化51】



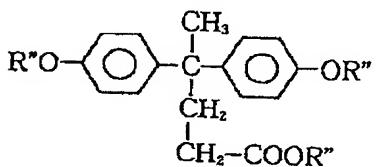
(VII-1)



(VII-2)



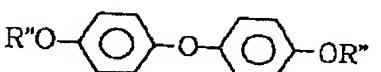
(VII-3)



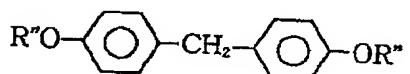
(VII-4)



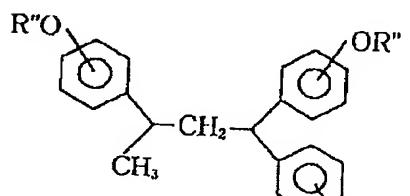
(VII-5)



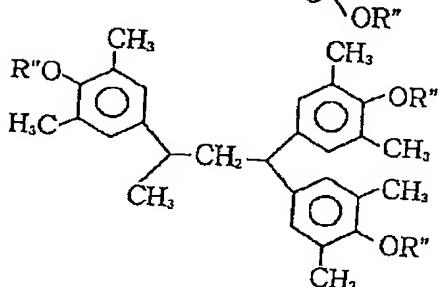
(VII-6)



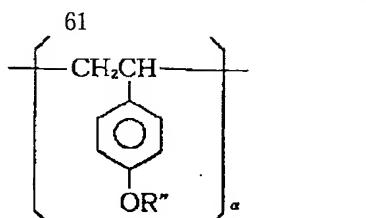
(VII-7)



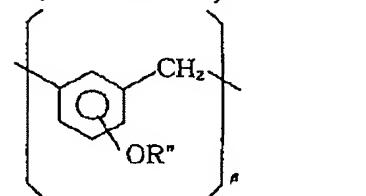
(VII-8)



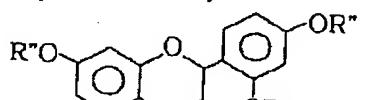
(VII-9)



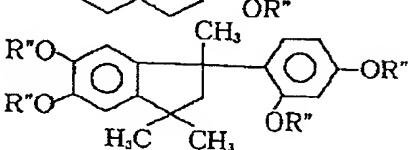
(VII-10)



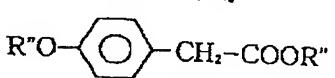
(VII-11)



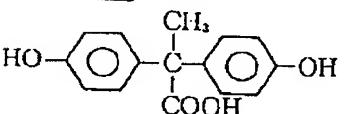
(VII-12)



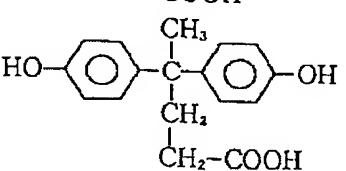
(VII-13)



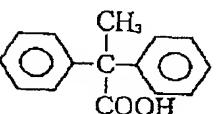
(VII-14)



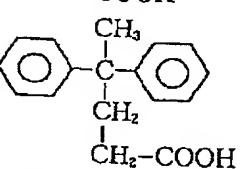
(IX-1)



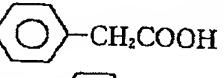
(IX-2)



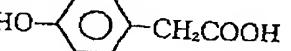
(IX-3)



(IX-4)



(IX-5)



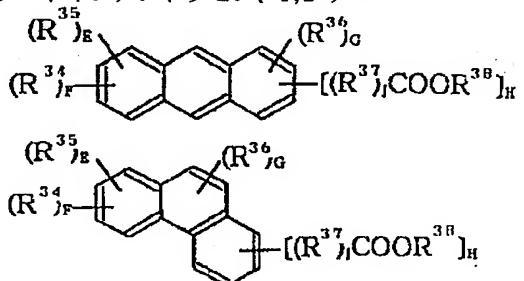
(IX-6)

(上式、R''は、水素原子又はCH<sub>2</sub>-COOH基を示し、各化合物においてR''の10~100モル%は、CH<sub>2</sub>-COOH基である。α、βは、上記と同様の意味を示す。)

【0084】なお、上記分子内に≡C-COOHで示される基を有する芳香族化合物は、一種を単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。上記分子内に≡C-COOHで示される基を有する芳香族化合物の添

加量は、ベース樹脂100重量部に対して0~5重量部以下、好ましくは0.1~5重量部、より好ましくは1~3重量部である。5重量部より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。なお、上記分子内に≡C-COOHで示される基を有する芳香族化合物は、ベース樹脂100重量部に対して0重量部、即ち、加えなくても当該効果が得られる場合があり、必要に応じて添加される。

【0085】更に、本発明のレジスト材料には、紫外線吸収剤(H)として波長248nmでのモル吸光率が10,000以下の化合物を配合することができる。具体的には、ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、ビフェニレン、インダセン、フルオレン、フェナレン、フェナントレン、アントラゼン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタレン、プレイアデン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、ベンゾフェナントレン、アントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、2,7-ジメトキシナフタレン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントセラン、9,10-ジメチルアントラゼン、9-エトキシアントラゼン、1,2-ナ\*



(式中、R<sup>34</sup>～R<sup>38</sup>は、それぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基である。R<sup>37</sup>は、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基又は酸素原子である。R<sup>38</sup>は、酸不安定基である。Jは、0又は1である。E、F、Gは、それぞれ0又は1～9の整数、Hは、1～10の正の整数で、かつE+F+G+H≤10を満足する。)

【0087】更に詳しくは、上記式(31)、(32)において、R<sup>34</sup>～R<sup>38</sup>は、それぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基である。直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の炭素数1～10のものが好適であり、中でもメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基がより好ましく用いられる。直鎖状又は分岐状のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ヘキシロキシ基、シクロヘキシロキシ基等の炭素数1～10のものが好適であり、中でもメチレン基、エチレン基、n-ブロピレン基、イソブロピレン基、n-ブチレン基、sec-ブチレン基、-CH<sub>2</sub>O-基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-基、-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-基のような炭素数1～10のものが好適であり、中でもメチレン基、エチレン基、-CH<sub>2</sub>O-基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-基がより好ましく用いられる。酸素原子を

\* フトキノン、9-フルオレン、下記一般式(31)、(32)等の縮合多環炭化水素誘導体、チオキサンテン-9-オノン、チアントレン、ジベンゾチオフェン等の縮合複素環誘導体、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、3,5-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、スクエアル酸、ジメチルスクエアレート等のスクエアル酸誘導体等が挙げられる。

【0086】

【化53】

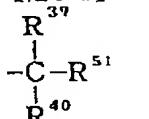
ロキシ基等の炭素数1～8のものが好適であり、中でもメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基がより好ましく用いられる。直鎖状又は分岐状のアルコキシアルキル基としては、例えはメトキシメチル基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-プロポキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基等の炭素数2～10のものが好適であり、中でもメトキシメチル基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-プロポキシエチル基等が好ましい。直鎖状又は分岐状のアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブチニル基のような炭素数2～4のものが好適である。アリール基としては、フェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基のような炭素数6～14のものが好適である。

【0088】R<sup>37</sup>は、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基又は酸素原子である。なお、式中のJは、0又は1であり、Jが0の場合は-R<sup>37</sup>一結合部は単結合となる。酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基としては、例えはメチレン基、エチレン基、n-ブロピレン基、イソブロピレン基、n-ブチレン基、sec-ブチレン基、-CH<sub>2</sub>O-基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-基、-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-基のような炭素数1～10のものが好適であり、中でもメチレン基、エチレン基、-CH<sub>2</sub>O-基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-基がより好ましく用いられる。酸素原子を

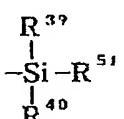
含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば1,4-シクロヘキシリデン基、2-オキサシクロヘキサン-1,4-イレン基、2-チアシクロヘキサン-1,4-イレン基のような炭素数5～10のものが挙げられる。酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基としては、例えばo-フェニレン基、p-フェニレン基、1,2-キシリレン-3,6-イレン基、トルエン-2,5-イレン基、1-クメン-2,5-イレン基のような炭素数6～14のアリーレン基、あるいは-C<sub>H<sub>2</sub></sub>P<sub>h</sub>-基、-C<sub>H<sub>2</sub></sub>P<sub>h</sub>C<sub>H<sub>2</sub></sub>-基、-OCH<sub>2</sub>P<sub>h</sub>-基、-OCH<sub>2</sub>P<sub>h</sub>C<sub>H<sub>2</sub></sub>O-基(P<sub>h</sub>は、フェニレン基)等の炭素数6～14のアリルアルキレン基が挙げられる。

【0089】また、R<sup>38</sup>は、酸不安定基であり、酸の存在下に分解してアルカリ可溶性を示す官能基を遊離するものである限り特に限定されるものではないが、特に下記一般式(33a)、(33b)、(33c)で示される基が好ましい。

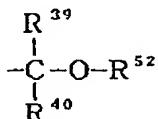
## 【化54】



(33a)



(33b)



(33c)

(式中、R<sup>39</sup>、R<sup>40</sup>、R<sup>51</sup>、R<sup>52</sup>は、それぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基であり、かつ、これらの基は鎖中にカルボニル基を含んでいてもよいが、R<sup>39</sup>、R<sup>40</sup>、R<sup>51</sup>及びR<sup>52</sup>の全てが水素原子であってはならない。また、R<sup>39</sup>とR<sup>40</sup>は、互いに結合して環を形成していくてもよい。R<sup>52</sup>は、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基であり、かつ、これらの基は鎖中にカルボニル基を含んでいてもよい。また、R<sup>52</sup>はR<sup>39</sup>と結合して環を形成していくてもよい。)

【0090】この場合、上記直鎖状又は分岐状のアルキル基、直鎖状又は分岐状のアルコキシ基、直鎖状又は分岐状のアルコキシアルキル基、直鎖状又は分岐状のアルケニル基、アリール基としては、上記R<sup>34</sup>～R<sup>36</sup>と同様のものを例示することができる。また、式(33a)においてR<sup>39</sup>とR<sup>40</sup>が互いに結合して形成される環としては、例えばシクロヘキシリデン基、シクロペンチリデン

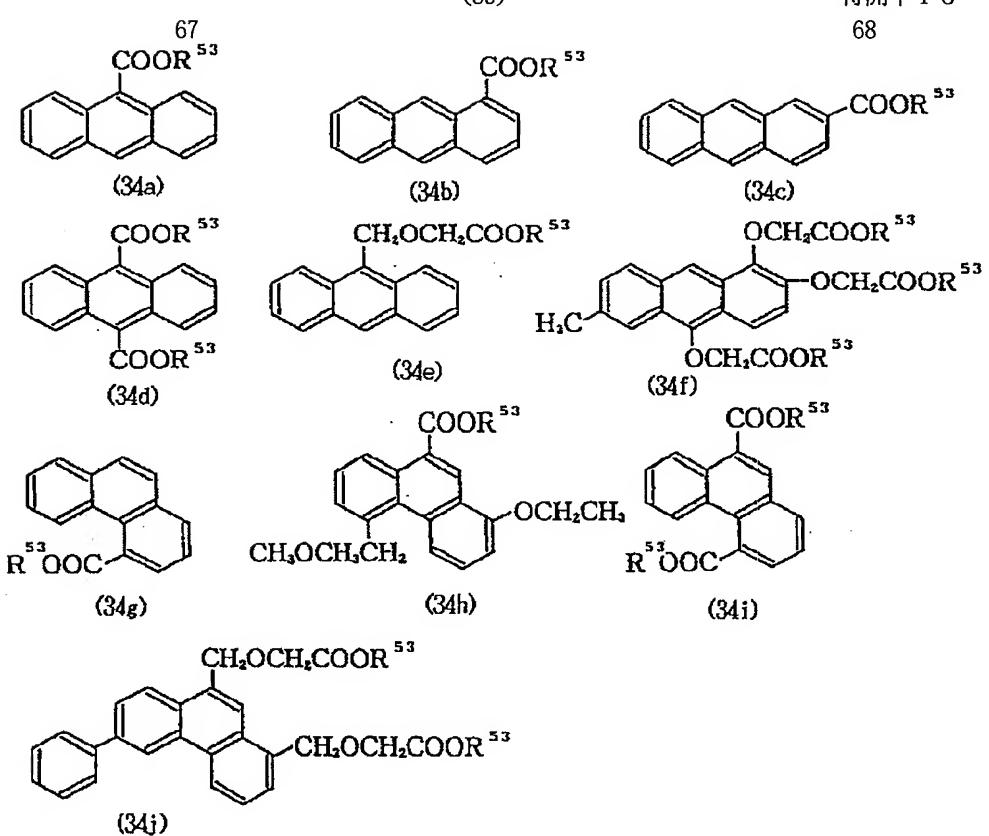
基、3-オキソシクロヘキシリデン基、3-オキソ-4-オキサシクロヘキシリデン基、4-メチルシクロヘキシリデン基等の炭素数4～10のものが挙げられる。また、式(33b)においてR<sup>39</sup>とR<sup>40</sup>が互いに結合して形成される環としては、例えば1-シラシクロヘキシリデン基、1-シラシクロペンチリデン基、3-オキソ-1-シラシクロペンチリデン基、4-メチル-1-シラシクロペンチリデン基等の炭素数3～9のものが挙げられる。更に、式(33c)においてR<sup>39</sup>とR<sup>52</sup>が互いに結合して形成される環としては、例えば2-オキサシクロヘキシリデン基、2-オキサシクロペンチリデン基、2-オキソ-4-メチルシクロヘキシリデン基等の炭素数4～10のものが挙げられる。

【0091】ここで、上記式(33a)で表わされる基としては、例えばtert-アミル基、tert-ブチル基、1,1-ジメチルブチル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1,1-ジエチルプロピル基等の炭素数4～10の三級アルキル基のほか、1,1-ジメチル-3-オキソブチル基、3-オキソシクロヘキシル基、1-メチル-3-オキソ-4-オキサシクロヘキシル基などの3-オキソアルキル基が好適である。上記式(33b)で表わされる基としては、例えばトリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、ジメチルプロピルシリル基、ジエチルメチルシリル基、トリエチルシリル基等の炭素数3～10のトリアルキルシリル基が好適である。上記式(33c)で表わされる基としては、例えば1-メトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-エトキシソブチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-tert-ブロキシエチル基、1-n-ブロキシエチル基、1-イソブロキシエチル基、1-tert-ペントキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-(2-n-ブロキシエトキシ)エチル基、1-(2-エチルヘキシルオキシ)エチル基、1-{4-(アセトキシメチル)シクロヘキシルメチルオキシ}エチル基、1-{4-(tert-ブロキシカルボニルオキシメチル)シクロヘキシルメチルオキシ}エチル基、1-メトキシ-1-メチルエチル基、1-エトキシプロピル基、ジメトキシメチル基、ジエトキシメチル基、2-テトラヒドロフラニル基、2-テトラヒドロピラニル基等の炭素数2～8のものが好適である。

【0092】なお、上式(31)、(32)において、E、F、Gは、それぞれ0又は1～9の正の整数、Hは1～10の正の整数で、E+F+G+H≤10を満足する。

【0093】上記式(31)、(32)の化合物の好ましい具体例としては、下記(34a)～(34j)で示される化合物等が挙げられる。

## 【化55】



(式中、R<sup>53</sup>は酸不安定基である。)

【0094】また、紫外線吸収剤としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-tert-ブトキカルボニルオキシフェニル)スルホキシド、ビス[4-(1-エトキシエトキシ)フェニル]スルホキシド等のジアリールスルホキシド誘導体、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホン、ビス(4-tert-ブトキカルボニルオキシフェニル)スルホン、ビス[4-(1-エトキシエトキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(1-エトキシプロポキシ)フェニル]スルホン等のジアリールスルホン誘導体、ベンゾキノンジアジド、ナフトキノンジアジド、アントラキノンジアジド、ジアゾフルオレン、ジアゾテトラロン、ジアゾフェナントロン等のジアゾ化合物、ナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸クロリドと2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンとの完全もしくは部分エステル化合物、ナフトキノン-1,2-ジアジド-4-スルホン酸クロリドと2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノンとの完全もしくは部分エステル化合物等のキノンジアジド基含有化合物等を用いることもできる。

【0095】紫外線吸収剤として好ましくは、9-アントラセンカルボン酸tert-ブチル、9-アントラセンカルボン酸tert-アミル、9-アントラセンカルボン酸tert-メトキシメチル、9-アントラセンカルボン酸tert-エトキシエチル、9-アントラセンカルボン酸2-tert-テトラヒドロピラニル、9-アントラセンカルボン酸2-tert-テトラヒドロフラニル、ナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸クロリドと2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンとの部分エステル化合物等を挙げることができる。

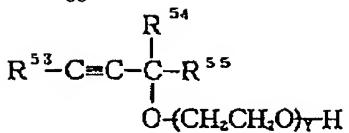
【0096】上記(H)成分の紫外線吸収剤の配合量は、ベース樹脂100重量部に対して0~10重量部、より好ましくは0.5~1.0重量部、更に好ましくは1~5重量部であることが好ましい。

30 【0097】更に、本発明のレジスト材料には、(I)成分としてアセチレンアルコール誘導体を配合することができる、これにより保存安定性を向上させることができる。アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式(35)、(36)で示されるものを好適に使用することができる。

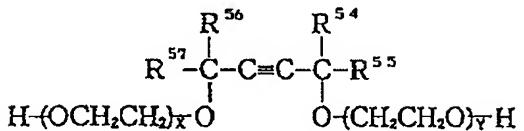
#### 【化56】

69

70



(35)



(36)

(式中、R<sup>53</sup>、R<sup>54</sup>、R<sup>55</sup>、R<sup>56</sup>、R<sup>57</sup>は、それぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X、Yは、0又は正数を示し、下記値を満足する。0≤X≤30、0≤Y≤30、0≤X+Y≤40である。)

【0098】アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール61、サーフィノール82、サーフィノール104、サーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノールTG、サーフィノールPC、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485(Air Products and Chemicals Inc. 製)、サーフィノールE1004(日信化学工業社製)等が挙げられる。

【0099】上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト組成物100重量%中0.01～2重量%、より好ましくは0.02～1重量%である。0.01重量%より少ないと塗布性及び保存安定性の改善効果が十分に得られない場合があり、2重量%より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0100】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パフルオロアルキルアミンオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えば、フロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム社製)、サーフロン「S-141」、「S-145」(いずれも旭硝子社製)、ユニダイイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業社製)、メガファック「F-8151」(大日本インキ工業社製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業社製)等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム社製)、「X-70-093」(信越化学工業社製)が挙げられる。

【0101】更に、本発明は、上記化学增幅ポジ型レジ

スト材料を使用したパターン形成方法を提供する。本発明の化学增幅ポジ型レジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィー技術を採用して行うことができ、例えば、シリコンウェハー等の基板上にスピンドーティング等の手法で膜厚が0.5～2.0μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60～150℃、1～10分間、好ましくは80～120℃、1～5分間プリベークする。次いで、目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、波長300nm以下の紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1～200mJ/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは10～100mJ/cm<sup>2</sup>程度となるように照射した後、ホットプレート上で60～150℃、1～5分間、好ましくは80～120℃、1～3分間ポストエクスピージャーク(PEB)する。更に、0.1～5%、好ましくは2～3%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1～3分間、好ましくは0.5～2分間、浸漬(dip)法、パドル(pudding)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254～193nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

### 【0102】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

【合成例1】ポリヒドロキシスチレン(重量平均分子量11,000、分子量分布1.05)100gを酢酸エチル-トライドロフラン混合溶剤(混合比9:1)400gに溶解させ、メタンスルホン酸4gを加えた後、攪拌しながら2-ビニルオキシエチルtert-ブチルカーボネート43.1gを30℃以下で加えた。室温で30分反応させたところでピリジン13.2gを加え、更に1時間攪拌を続けた。この反応混合物に水100gを加え、分液操作を行った。有機層は、水100gで2回洗浄した後、減圧下濃縮した。得られた残さを

メタノール300gに溶解し、水20リットルに滴下したところ、粉状固体が得られた。このものを濾過して取り、更に水20リットルで洗浄し、得られた粉状固体を40℃で24時間真空乾燥した。<sup>1</sup>HNMR分析の結果、このものはポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子の22.0mol%が1-(2-tert-ブトキシカルボニルオキシエトキシ)エチル基に置換されたポリマー(Polymer. 1)であることが確認された。

**【0103】** [合成例2] ヒドロキシスチレンーメタクリル酸共重合体(組成比80:20、重量平均分子量11,000、分子量分布1.20) 100gを酢酸エチルーテトラヒドロフラン混合溶剤(混合比9:1) 400gに溶解させ、メタンスルホン酸4gを加えた後、攪拌しながら4-ビニルオキシブチルtert-ブチルカーボネート62gを30℃以下で加えた。室温で30分反応させたところでピリジン13.2gを加え、更に1時間攪拌を続けた。この反応混合物に水100gを加え、分液操作を行った。有機層は、水100gで2回洗浄した後、減圧下濃縮した。得られた残さをメタノール300gに溶解し、水20リットルに滴下したところ、粉状固体が得られた。このものを濾過して取り、更に水20リットルで洗浄し、得られた粉状固体を40℃で24時間真空乾燥した。<sup>1</sup>HNMR分析の結果、このものはヒドロキシスチレンーメタクリル酸共重合体のフェノール性水酸基及びカルボキシル基の水素原子の26.0mol%が1-(4-tert-ブトキシカルボニルオキシブチキ)エチル基に置換されたポリマー(Polymer. 2)であることが確認された。

**【0104】** [合成例3] ポリヒドロキシスチレン(重量平均分子量11,000、分子量分布1.05) 100gを酢酸エチルーテトラヒドロフラン混合溶剤(混合比9:1) 400gに溶解させ、メタンスルホン酸4gを加えた後、攪拌しながら3-(1-プロペニルオキシ)-1,2-プロパンジオールジ(tert-ブチルカーボネート)62.3gを30℃以下で加えた。室温で30分反応させたところでピリジン13.2gを加え、更に1時間攪拌を続けた。この反応混合物に水100gを加え、分液操作を行った。有機層は、水100gで2回洗浄した後、減圧下濃縮した。得られた残さをメタノール300gに溶解し、水20リットルに滴下したところ、粉状固体が得られた。このものを濾過して取り、更に水20リットルで洗浄し、得られた粉状固体を40℃で24時間真空乾燥した。<sup>1</sup>HNMR分析の結果、このものはポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子の18.0mol%が1-(2,3-ジtert-ブトキシカルボニルオキシプロポキシ)プロピル基に置換されたポリマー(Polymer. 3)であることが確認された。

**【0105】** [合成例4] ポリヒドロキシスチレン(重量平均分子量11,000、分子量分布1.05) 100gを酢酸エチルーテトラヒドロフラン混合溶剤(混合比9:1) 400gに溶解させ、メタンスルホン酸4gを加えた後、攪拌しながら2-ビニルオキシエチルピバレート39.4gを30℃以下で加えた。室温で30分反応させたところでピリジン1

3.2gを加え、更に1時間攪拌を続けた。この反応混合物に水100gを加え、分液操作を行った。有機層は、水100gで2回洗浄した後、減圧下濃縮した。得られた残さをメタノール300gに溶解し、水20リットルに滴下したところ、粉状固体が得られた。このものを濾過して取り、更に水20リットルで洗浄し、得られた粉状固体を40℃で24時間真空乾燥した。<sup>1</sup>HNMR分析の結果、このものはポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子の22.0mol%が1-(2-ピバロイルオキシエトキシ)エチル基に置換されたポリマー(Polymer. 4)であることが確認された。

**【0106】** [合成例5] ポリヒドロキシスチレン(重量平均分子量11,000、分子量分布1.05) 100gを酢酸エチルーテトラヒドロフラン混合溶剤(混合比9:1) 400gに溶解させ、メタンスルホン酸4gを加えた後、攪拌しながら3-(1-プロペニルオキシ)-1,2-プロパンジオールジピバレート56.3gを30℃以下で加えた。室温で30分反応させたところでピリジン13.2gを加え、更に1時間攪拌を続けた。この反応混合物に水100gを加え、分液操作を行った。有機層は、水100gで2回洗浄した後、減圧下濃縮した。得られた残さをメタノール300gに溶解し、水20リットルに滴下したところ、粉状固体が得られた。このものを濾過して取り、更に水20リットルで洗浄し、得られた粉状固体を40℃で24時間真空乾燥した。<sup>1</sup>HNMR分析の結果、このものはポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子の18.0mol%が1-(2,3-ジピバロイルオキシプロポキシ)プロピル基に置換されたポリマー(Polymer. 5)であることが確認された。

**【0107】** [合成例6] ポリヒドロキシスチレン(重量平均分子量11,000、分子量分布1.05) 100gを酢酸エチルーテトラヒドロフラン混合溶剤(混合比9:1) 400gに溶解させ、メタンスルホン酸4gを加えた後、攪拌しながら3-(1-プロペニルオキシ)-1,2-プロパンジオールジアセテート45.0g、次いで、1,4-ブタンジオールジプロピニルエーテル10.63gをそれぞれ30℃以下で加えた。室温で30分反応させたところでピリジン13.2gを加え、更に1時間攪拌を続けた。この反応混合物に水100gを加え、分液操作を行った。有機層は、水100gで2回洗浄した後、減圧下濃縮した。得られた残さをメタノール300gに溶解し、水20リットルに滴下したところ、粉状固体が得られた。このものを濾過して取り、更に水20リットルで洗浄し、得られた粉状固体を40℃で24時間真空乾燥した。<sup>1</sup>HNMR分析の結果、このものはポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子の20.0mol%が1-(2,3-ジアセトキシプロポキシ)プロピル基に置換され、更にポリヒドロキシスチレンの水酸基の6.0mol%が1,4-ブタンジオールジ(1-ヒドロキシプロピル)エーテルのアルコール性水酸基とエーテル結合し、架橋を形成した重量平均分子量23,000のポリマー(Polymer. 6)であることが確認された。

**【0108】** [合成例7] ヒドロキシスチレンーメタク

リル酸共重合体（組成比80：20、重量平均分子量11,000、分子量分布1.20）100gを酢酸エチルーテトラヒドロフラン混合溶剤（混合比9：1）400gに溶解させ、メタンスルホン酸4gを加えた後、攪拌しながら3-（1-プロペニルオキシ）-1, 2-プロパンジオールジアセテート31g、次いで1-エトキシプロペン13.3gをそれぞれ30℃以下で加えた。室温で30分反応させたところでピリジン13.2gを加え、更に1時間攪拌を続けた。この反応混合物に水100gを加え、分液操作を行った。有機層は、水100gで2回洗浄した後、減圧下濃縮した。得られた残さをメタノール300gに溶解し、水20リットルに滴下したところ、粉状固体が得られた。このものを濾過して取り、更に水20リットルで洗浄し、得られた粉状固体を40℃で24時間真空乾燥した。<sup>1</sup>HNMR分析の結果、このものはヒドロキシスチレン-メタクリル酸共重合体のフェノール性水酸基及びカルボキシル基の水素原子の13.0mol%が1-（2, 3-ジアセトキシプロポキシ）プロピル基に置換され、更に14.0mol%が1-エトキシプロピル基に置換されたポリマー（Polym. 7）であることが確認された。

【0109】〔合成例8〕部分水素添加ポリヒドロキシスチレン（水素添加率20%、重量平均分子量11,000、分子量分布1.05）100gを酢酸エチルーテトラヒドロフラン混合溶剤（混合比9：1）400gに溶解させ、メタンスルホン酸4gを加えた後、攪拌しながら2-ビニルオキシエチルtert-ブチルカーボネート42.7gを30℃以下で加えた。室温で30分反応させたところでピリジン13.2gを加え、更に1時間攪拌を続けた。この反応混合物に水100gを加え、分液操作を行った。有機層は、水100gで2回洗浄した後、減圧下濃縮した。得られた残さをメタノール300gに溶解し、水20リットルに滴下したところ、粉状固体が得られた。このものを濾過して取り、更に水20リットルで洗浄し、得られた粉状固体を40℃で24時間真空乾燥した。<sup>1</sup>HNMR分析の結果、このものは部分水素添加ポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子の22.0mol%が1-（2-tert-ブトキシカルボニルオキシエトキシ）エチル基に置換されたポリマー（Polym. 8）であることが確認された。

【0110】〔合成例9〕部分水素添加ポリヒドロキシスチレン（水素添加率20%、重量平均分子量11,000、分子量分布1.05）100gを酢酸エチルーテトラヒドロフラン混合溶剤（混合比9：1）400gに溶解させ、メタンスルホン酸4gを加えた後、攪拌しながら3-（1-プロペニルオキシ）-1, 2-プロパンジオールジピバレート55.7gを30℃以下で加えた。室温で30分反応させたところでピリジン13.2gを加え、更に1時間攪拌を続けた。この反応混合物に水100gを加え、分液操作を行った。有機層は、水100gで2回洗浄した後、減圧下濃縮した。得られた残さをメタノール300gに溶解し、水20リットルに滴下したところ、粉状固体が得られた。このものを濾過して取り、更に水20リットルで洗浄し、得られた粉状固体を40℃で24時

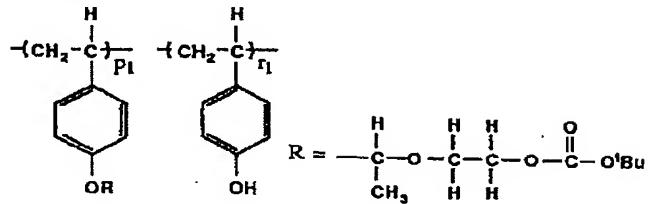
間真空乾燥した。<sup>1</sup>HNMR分析の結果、このものは部分水素添加ポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子の18.0mol%が1-（2, 3-ジビバロイルオキシプロポキシ）プロピル基に置換されたポリマー（Polym. 9）であることが確認された。

- 【0111】〔合成例10〕部分水素添加ポリヒドロキシスチレン（水素添加率20%、重量平均分子量11,000、分子量分布1.05）100gを酢酸エチルーテトラヒドロフラン混合溶剤（混合比9：1）400gに溶解させ、メタンスルホン酸4gを加えた後、攪拌しながら3-（1-プロペニルオキシ）-1, 2-プロパンジオールジアセテート29gを30℃以下で加えた。室温で30分反応させたところでピリジン13.2gを加え、更に1時間攪拌を続けた。この反応混合物に水100gを加え、分液操作を行った。有機層は、水100gで2回洗浄した後、減圧下濃縮した。得られた残さをメタノール300gに溶解し、水20リットルに滴下したところ、粉状固体が得られた。このものを濾過して取り、更に水20リットルで洗浄し、得られた粉状固体を40℃で24時間真空乾燥した。得られた粉状固体をピリジン300gに溶解させ、クロロトリメチルシリラン13.8gを加えた後、室温で6時間攪拌を続けた。この反応混合物を減圧下濃縮し、得られた残さに酢酸エチル400gと水100gを加え、分液操作を行った。有機層は、水100gで2回洗浄した後、減圧下濃縮した。得られた残さをメタノール300gに溶解し、水20リットルに滴下したところ、粉状固体が得られた。このものを濾過して取り、更に水20リットルで洗浄し、得られた粉状固体を40℃で24時間真空乾燥した。<sup>1</sup>HNMR分析の結果、このものは部分水素添加ポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子の13.0mol%が1-（2, 3-ジアセトキシプロポキシ）プロピル基に置換され、更に14.0mol%がトリメチルシリル基に置換されたポリマー（Polym. 10）であることが確認された。
- 【0112】〔合成例11〕部分水素添加ポリヒドロキシスチレン（水素添加率20%、重量平均分子量11,000、分子量分布1.05）100gを酢酸エチルーテトラヒドロフラン混合溶剤（混合比9：1）400gに溶解させ、メタンスルホン酸4gを加えた後、攪拌しながら3-（1-プロペニルオキシ）-1, 2-プロパンジオールジアセテート29g、次いで3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン10.4gをそれぞれ30℃以下で加えた。室温で30分反応させたところでピリジン13.2gを加え、更に1時間攪拌を続けた。この反応混合物に水100gを加え、分液操作を行った。有機層は、水100gで2回洗浄した後、減圧下濃縮した。得られた残さをメタノール300gに溶解し、水20リットルに滴下したところ、粉状固体が得られた。このものを濾過して取り、更に水20リットルで洗浄し、得られた粉状固体を40℃で24時間真空乾燥した。<sup>1</sup>HNMR分析の結果、このものは部分水素添加ポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子の13.0mol%が1-（2, 3-ジアセトキシプロポキシ）プロピル基に置換され、更に12.0mol%が2-テトラヒドロピラニル基に

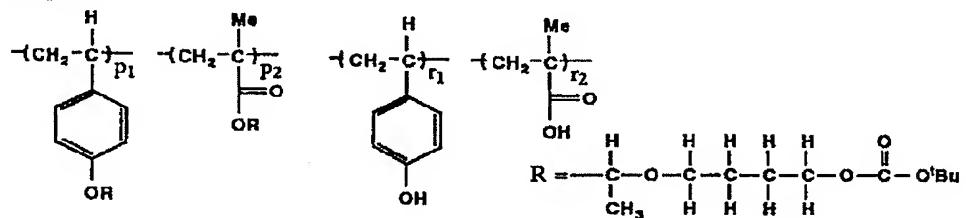
置換されたポリマー (Polym. 1 1) であることが確認された。  
られた。

\* 【0113】  
\* 【化57】

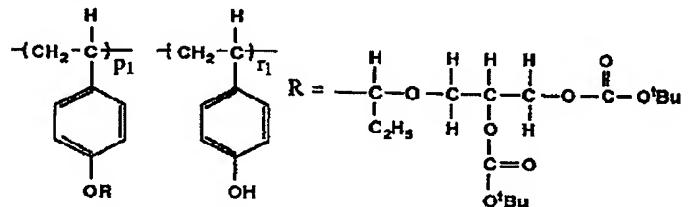
## Polym.1



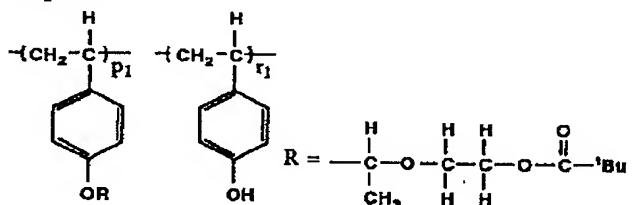
## Polym.2



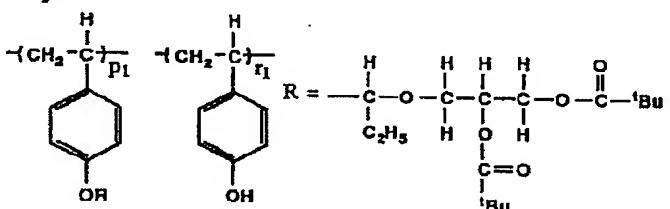
## Polym.3



## Polym.4

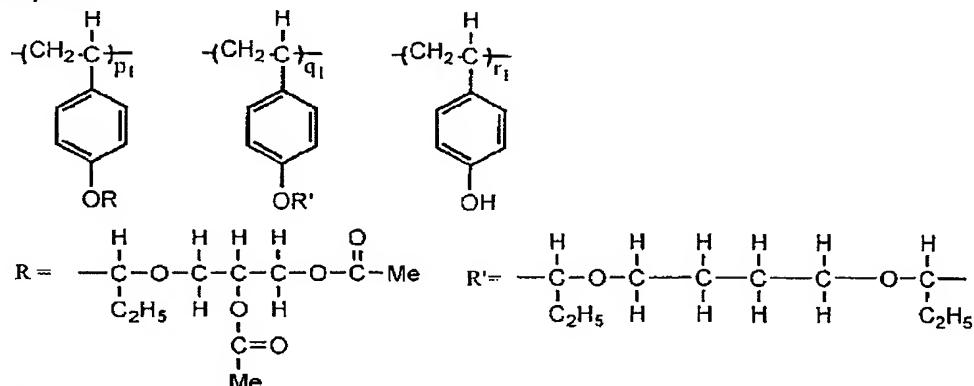


## Polym.5

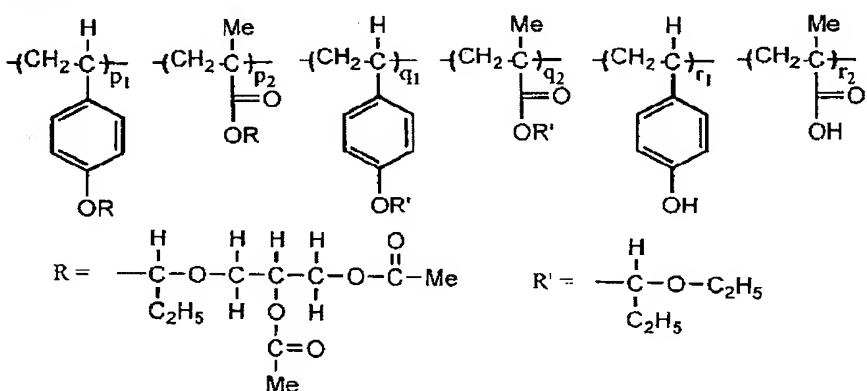


【化58】

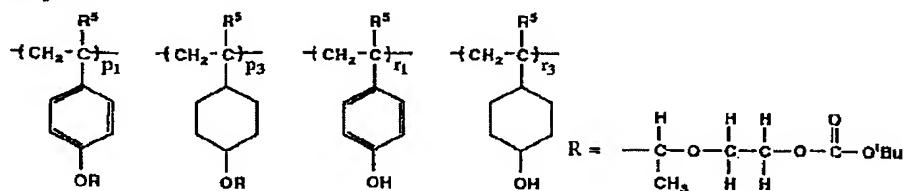
## Polym.6



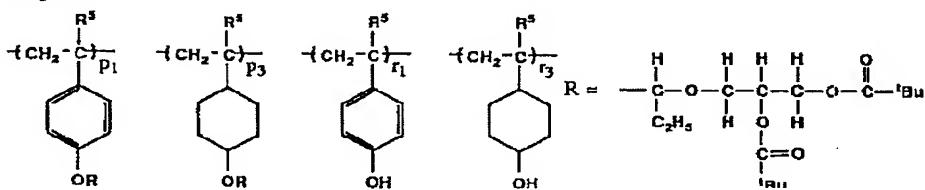
## Polym.7



## Polym.8

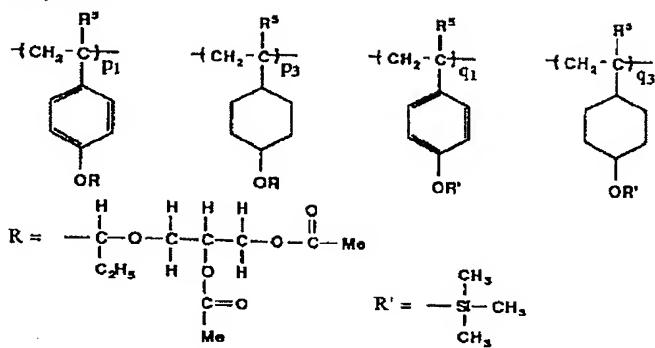


## Polym.9



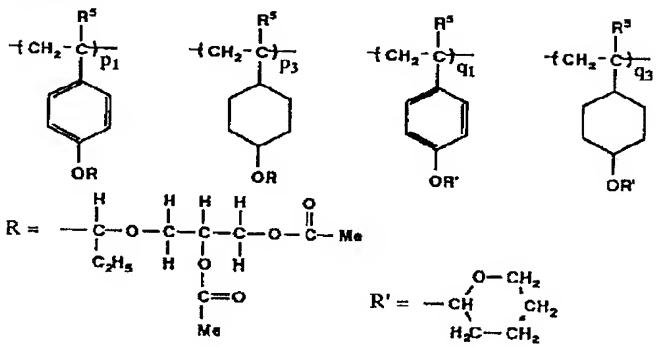
Polym. 10

79



$$\begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{I}_1 \\ | \\ \text{Phenyl ring} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

Polym. 11



$$\begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ -\{\text{CH}_2-\text{C}\}_{\text{I}_1}- \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{OH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ -\{\text{CH}_2-\text{C}\}_{\text{I}_2}- \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_11 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

【0114】〔実施例、比較例〕上記合成例で得られた高分子化合物(Polymer. 1～11)をベース樹脂、下記式(PAG. 1～15)で示される酸発生剤、下記式(DRR. 1～4)で示される溶解抑制剤、塩基性化合物、下記式(ACC. 1～2)で示される分子内に $\equiv C - COOH$ で示される基を有する芳香族化合物、下記式(DYE. 1～2)で示

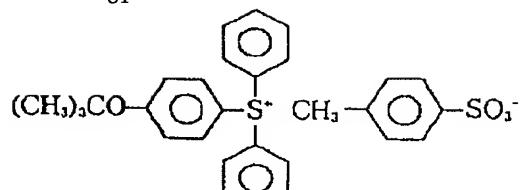
される紫外線吸光剤から選ばれるレジスト材料組成物を溶剤に溶解し、表2に示す組成でレジスト液を調合した。必要に応じて、界面活性剤フロラード「FC-430（住友3M社製）」0.1重量部を加え、成膜性を改善した。

[0 1 1 5]

【化 6 0】

(42)

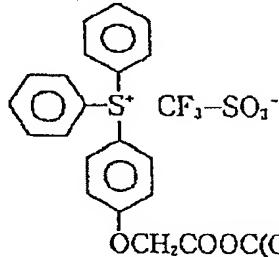
81



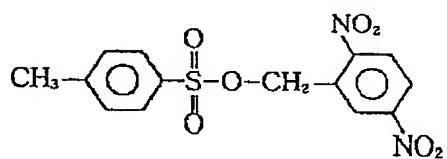
特開平10-306120

82

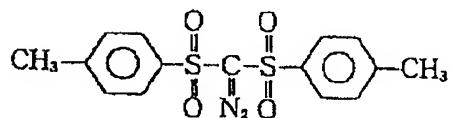
(PAG.1)



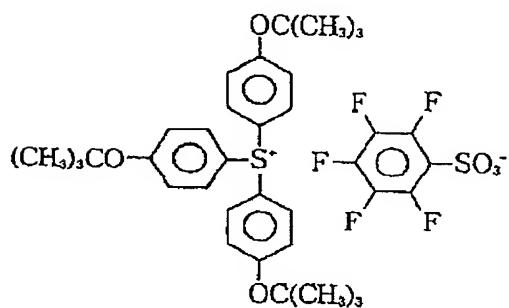
(PAG.2)



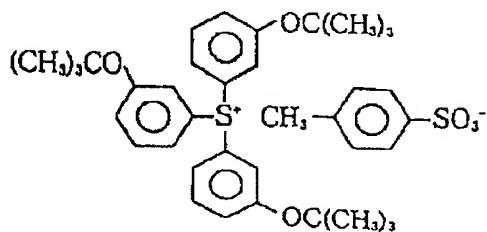
(PAG.3)



(PAG.4)



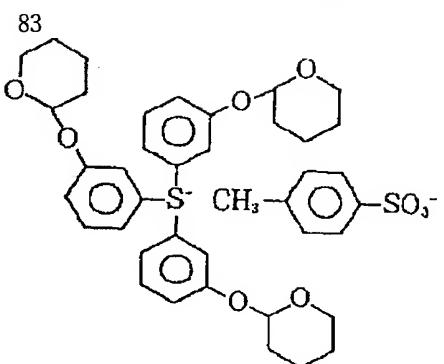
(PAG.5)



(PAG.6)

【化61】

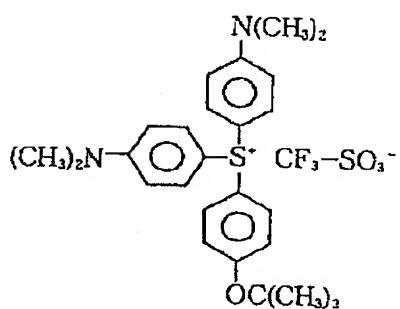
(43)



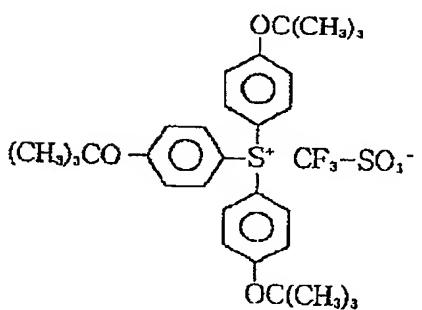
特開平10-306120

84

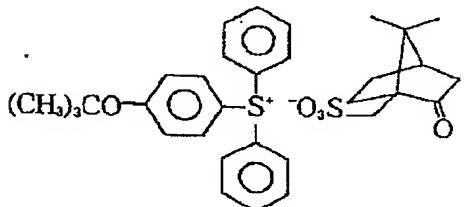
(PAG.7)



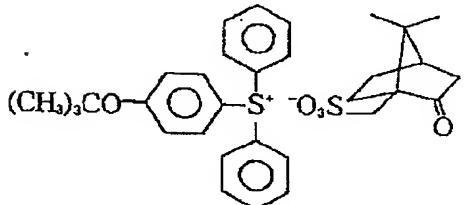
(PAG.8)



(PAG.9)

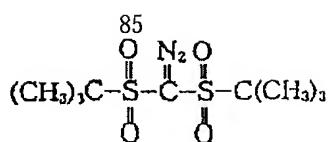


(PAG.10)

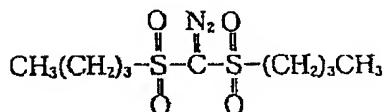


【化62】

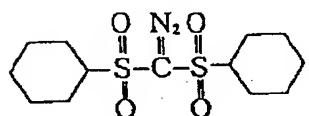
(44)

特開平10-306120  
86

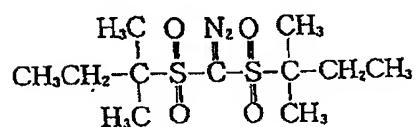
(PAG.11)



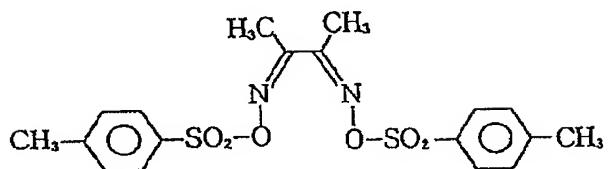
(PAG.12)



(PAG.13)



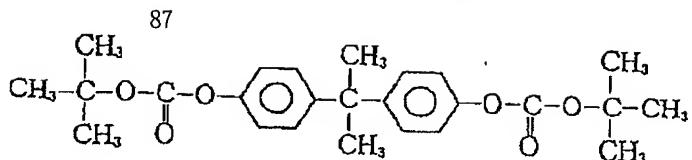
(PAG.14)



(PAG.15)

【化63】

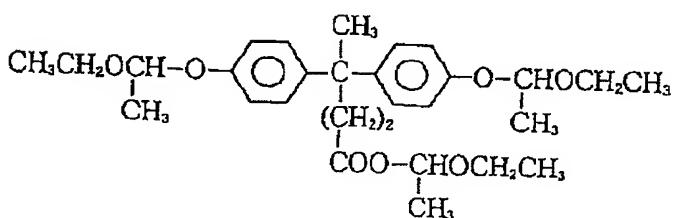
(45)



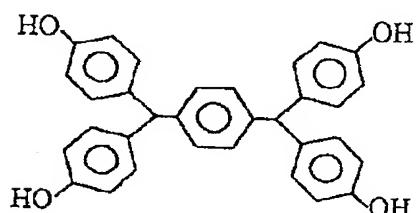
特開平10-306120

88

(DRR.1)

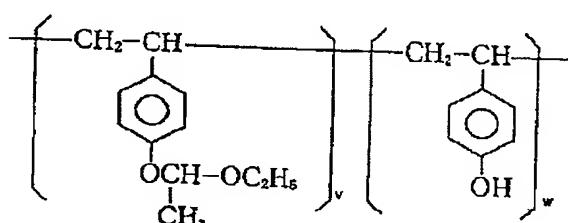


(DRR.2)



(DRR.3)

酸不安定基：

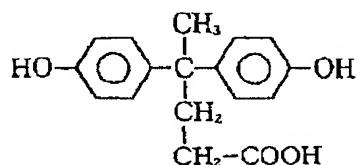
tert-ブチカルボニル基  
平均置換率 50 %

(DRR.4)

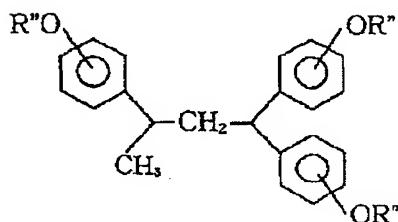
v/(v+w)=0.09

重量平均分子量 3,000

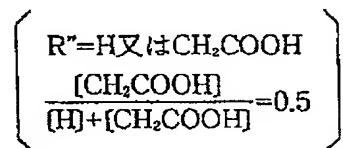
【化64】



ACC.1



ACC.2



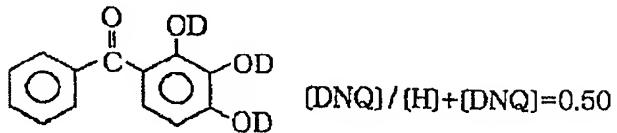
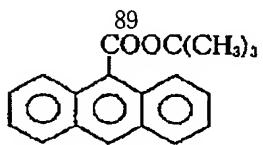
【化65】

(46)

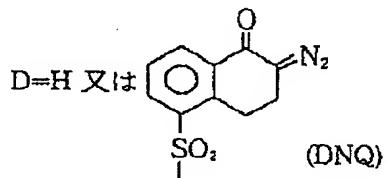
特開平10-306120

90

DYE.1



DYE.2



【0116】

\* \* 【表1】

合成例	モル組成比						原料
	p <sub>1</sub> +p <sub>2</sub>	p <sub>1</sub> +p <sub>3</sub>	q <sub>1</sub> +q <sub>2</sub>	q <sub>1</sub> +q <sub>3</sub>	r <sub>1</sub> +r <sub>2</sub>	r <sub>1</sub> +r <sub>3</sub>	
Polym.1	0.22	—	0.00	—	0.78	—	①
Polym.2	0.26	—	0.00	—	0.74	—	②
Polym.3	0.18	—	0.00	—	0.82	—	①
Polym.4	0.22	—	0.00	—	0.78	—	①
Polym.5	0.18	—	0.00	—	0.82	—	①
Polym.6	0.20	—	0.06	—	0.74	—	①
Polym.7	0.13	—	0.14	—	0.73	—	②
Polym.8	—	0.22	—	0.00	—	0.78	③
Polym.9	—	0.18	—	0.00	—	0.82	③
Polym.10	—	0.13	—	0.14	—	0.73	③
Polym.11	—	0.13	—	0.12	—	0.75	③
Polym.12	0.35	—	0.00	—	0.65	—	①
Polym.13	0.20	—	0.00	—	0.80	—	①
Polym.14	0.24	—	0.08	—	0.68	—	①

原料①：ポリヒドロキシスチレン（重量平均分子量11,000、分子量分布1.05）

加率20%、重量平均分子量11,000、分子量分布1.05）

原料②：ヒドロキシスチレン-メタクリル酸共重合体

【0117】また、比較のため、下記示性式（Polym. 1  
2～14）で示される高分子化合物をベース樹脂として

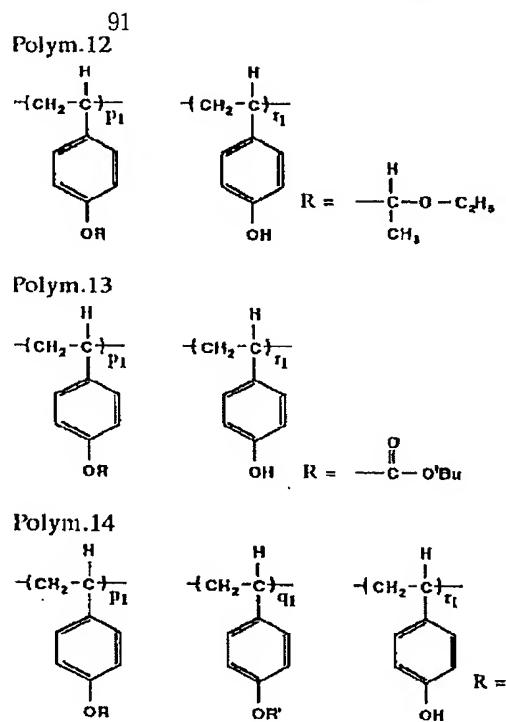
（組成比80：20、重量平均分子量11,000、分子量分布1.40

上記と同様にレジスト液を調合した。

20）

【化66】

原料③：部分水素添加ポリヒドロキシスチレン（水素添



【0118】これらの各組成物を0.1μmのテフロン製フィルターで濾過することによりレジスト液を調整した。これを、ウェハー上へスピンドルコートィングし、0.7μmに塗布した。次いで、このウェハーを100℃のホットプレートで90秒間ベークした。そして、エキシマレーザーステッパー（ニコン社、NSR-2005EX、NA=0.5）を用いて露光し、110℃で90秒ベークを施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。

【0119】得られたレジストパターンを次のように評価した。まず、感度（E<sub>th</sub>）を求めた。次に0.24μmのラインアンドスペースのトップとボトムを1:1で

解像する露光量を最適露光量（E<sub>op</sub>）として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。同一露光量での露光から加熱処理までの時間経過（PED）を2時間とした際の解像度も観察した。また、解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いて観察し、耐熱性試験として、このレジストパターンを130℃で10分間ホットプレート上にて加熱し、加熱前後のパターン形状の変化を観察した。

【0120】レジスト組成を表2、実施例及び比較例の評価結果を表3に示す。

【表2】

No	レジスト材料組成物(括弧内:組成比(単位:重量部))					
	ベース樹脂	硬化剤	溶解抑制剤	塩基性化合物	その他添加物	有機溶剤
1	Polym. 1(80)	PAG. 1(8)				PGMEA(530)
2	Polym. 1(80)	PAG. 7(1) PAG. 9(2)	DRR. 2(8)	NMP(0.1)		EL/BA(510)
3	Polym. 3(80)	PAG. 1(1) PAG. 11(2)		TEA(0.1) DE(0.05)	ACC. 1(0.2)	PGMEA(530)
4	Polym. 4(80)	PAG. 1(1) PAG. 8(2)	DRR. 3(8)	QN(0.06)		PGMEA/EL (530)
5	Polym. 5(80)	PAG. 7(1) PAG. 9(2)	DRR. 2(8)	NMP(0.1)		EL/BA(510)
6	Polym. 6(80)	PAG. 7(1) PAG. 9(2)	DRR. 2(8)	NMP(0.1)		EL/BA(510)
7	Polym. 2(80)	PAG. 2(3)	DRR. 1(8)			PGMEA(530)
8	Polym. 2(80)	PAG. 2(3)	DRR. 1(8)			PGMEA(530)
9	Polym. 7(80)	PAG. 2(3)	DRR. 1(8)			PGMEA(530)
10	Polym. 7(80)	PAG. 6(3)	DRR. 1(8)	TMEDA(0.1)		PGMEA(530)
11	Polym. 8(80)	PAG. 8(3)				PGMEA(530)
12	Polym. 9(80)	PAG. 1(1) PAG. 12(2)		TEA(0.1) DBU(0.1)	ACC. 1(0.5)	PGMEA(530)
13	Polym. 10(80)	PAG. 8(3)				PGMEA(530)
14	Polym. 11(80)	PAG. 8(3)				PGMEA(530)
15	Polym. 1(80)	PAG. 5(3)		TEA(0.1)	ACC. 2(0.2)	PGMEA(530)
16	Polym. 1(50) Polym. 2(30)	PAG. 1(4)		TEA(0.03) DMA(5.0)		PGMEA(530)
17	Polym. 1(50) Polym. 2(30)	PAG. 10(4)	DRR. 2(4)	HP(0.11)	ACC. 2(2)	PGMEA(530)
18	Polym. 2(80)	PAG. 1(1) PAG. 12(2)		TMMEA(0.05)	DYE1.(1.2)	PGMEA(530)
19	Polym. 4(80)	PAG. 1(1) PAG. 13(2)		TMMEA(0.05)	DYE.2(4)	PGMEA(530)
20	Polym. 5(80)	PAG. 1(1) PAG. 14(2)		TMMEA(0.05)	DYE.1(1.2) ACC.1(0.2)	PGMEA(530)
21	Polym. 8(80)	PAG. 1(1) PAG. 15(2)		TMMEA(0.05)	DYE.2(4) ACC.1(0.2)	PGMEA(530)
22	Polym. 1(80)	PAG. 1(2)	DRR. 1(4) DRR. 3(4)	NMP(0.05)		PGMEA/EL (530)
23	Polym. 1(80)	PAG. 1(2)	DRR. 2(4) DRR. 4(4)	NMP(0.05)		PGMEA/CH (530)
24	Polym. 12(80)	PAG. 1(2)		NMP(0.05)		PGMEA(530)
25	Polym. 13(80)	PAG. 1(2)		NMP(0.05)		PGMEA(530)
26	Polym. 14(80)	PAG. 1(2)		NMP(0.05)		PGMEA(530)

D G L M : ジエチレングリコールジメチルエーテル

E I P A : 1-エトキシ-2-プロパノール

E L / B A : 乳酸エチル(85重量%)と酢酸ブチル(15重量%)の混合溶液

P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

P G M E A / E P : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(90重量%)とピルビン酸エチル(10重量%)の混合溶液

重量%)の混合溶液

P G M E A / C H : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(90重量%)とシクロヘキサン(10重量%)の混合溶液

P G M E A / E L : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(70重量%)と乳酸エチル(30重量%)の混合溶液

D B U : 1, 8-ジアザビシクロウンデセン

95

96

DMA : N, N-ジメチルアセトアミド

\* T M E M E A : トリス [2-(2-メトキシエトキシ)メトキシ] エチルアミン

P E : ピペリジンエタノール

T B A : トリブチルアミン

T E A : トリエタノールアミン

T M E E A : トリス {2-(2-メトキシエトキシ)エチル} アミン

【0121】

T M M E A : トリス {2-(メトキシメトキシ)エチル} アミン

\* 【表3】

No.	評価レジスト 膜材 料 No.	感 度 Eop (mJ/cm²)	解像度 ( $\mu\text{m}$ )		プロファイル 時間/PED 2時間	耐熱性	
			即 時	PED 2時間			
実 施 例	1	1	6	0.2	矩 形	○	
	2	2	26	0.18	矩 形	○	
	3	3	31	0.18	矩 形	○	
	4	4	18	0.18	矩 形	○	
	5	5	26	0.18	矩 形	○	
	6	6	26	0.18	矩 形	○	
	7	7	6	0.2	矩 形	○	
	8	8	6	0.2	矩 形	○	
	9	9	6	0.2	矩 形	○	
	10	10	20	0.18	矩 形	○	
	11	11	5	0.2	矩 形	○	
	12	12	25	0.18	矩 形	○	
	13	13	5	0.2	矩 形	○	
	14	14	5	0.2	矩 形	○	
比 較 例	15	15	30	0.18	矩 形	○	
	16	16	22	0.18	矩 形	○	
	17	17	23	0.18	矩 形	○	
	18	18	20	0.2	若干順テーパー	○	
	19	19	24	0.2	若干順テーパー	○	
	20	20	23	0.2	若干順テーパー	○	
比 較 例	21	21	20	0.2	若干順テーパー	○	
	22	22	19	0.18	矩 形	○	
	23	23	20	0.18	矩 形	○	
比 較 例	24	24	20	0.22	矩形／逆テーパー	×	
	25	25	22	0.22	解像せず	矩形／解像せず	×
	26	26	21	0.22	0.26	矩形／T-トップ	×

耐熱性 ○: 加熱前後のパターン形状の変化なし

40 一した。

耐熱性 ×: 加熱後、熱垂れのためパターン劣化

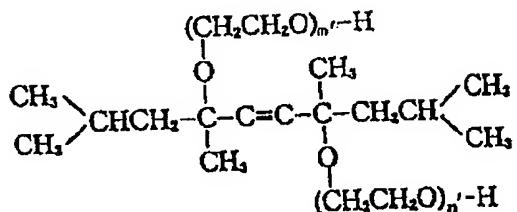
【0123】

【0122】次に、上記実施例3, 12, 20, 21のレジスト組成物に、アセチレンアルコール誘導体として下記構造式のサーフィノールE1004(日信化学工業社製)を全体の0.05重量%となるように添加したレジスト組成物につき、パーティクル(異物)の増加に関する保存安定性を観察した。結果を下記表8に示す。この際、液中パーティクルカウンターとしてKL-20A(リオン社製)を使用し、40℃保存による加速試験での0.3μm以上のパーティクルサイズについてモニタ 50

【化67】

サーフィノールE 1004<sup>97</sup>

\* 【0124】  
【表4】



$$m' + n' = 3.5 \quad 10$$

\*

		運送直後 (個/ml)	無添加4ヶ月後 (個/ml)	添加4ヶ月後 (個/ml)
実施例	3	6	25	7
	12	5	20	7
	20	7	28	9
	21	7	30	8

## 【0125】

【発明の効果】本発明の高分子化合物をベース樹脂として使用した化学增幅ポジ型レジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性にも優れている。また、パターンがオーバーハング状になりにくく、\*

※寸法制御性に優れている。従って、本発明の化学增幅ポジ型レジスト材料は、これらの特性より、特にKrFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号  
C 08 F 22/30  
299/00  
G 03 F 7/039 601

F I  
C 08 F 22/30  
299/00  
G 03 F 7/039 601

(72) 発明者 名倉 茂広  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内

(72) 発明者 石原 俊信  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内